Ueber die

Darstellung flüssiger und fester Chloride

in der

Wechselstrom-Hochspannungsflamme.

Von der

K. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Harbord Mitscherlich

aus **Münden** in Hannover.

Referent:
Prof. Dr. Wilh. Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. A. Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung: 29. November 1907.

München 1908.

Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.

Ueber die

Darstellung flüssiger und fester Chloride

in der

Wechselstrom-Hochspannungsflamme.

Von der

K. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Vorgelegt von

Harbord Mitscherlich

aus **Münden** in Hannover.

Referent:
Prof. Dr. Wilh. Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. A. Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung: 29. November 1907.

München 1908.

Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.

Vorliegende Arbeit wurde im anorganischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Ich möchte Herrn Professor Dr. W. Muthmann und Herrn Privat-Dozenten Dr. Johann Hofer, a. o. Professor, für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse auch an dieser Stelle bestens danken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555409_0016

Der Wechselstrom-Flammenbogen hat bekanntlich in den letzten Jahren eine ausserordentlich wichtige Anwendung gefunden, nämlich bei der Darstellung der Salpetersäure aus dem Stickstoff der Atmosphäre. Dieses Verfahren ist durch Birkeland und Eyde derartig vervollkommnet worden, dass es Eingang in die Technik hat finden können. Die wissenschaftlichen Grundlagen dieses Verfahrens wurden im hiesigen Laboratorium durch Muthmann und Hofer und späterhin durch Nernst und Jelinek aufgeklärt; diese Untersuchungen ergaben, dass die Bildung des Stickoxyds in der elektrischen Hochspannungsflamme lediglich als eine Funktion der Temperatur aufzufassen ist. Die Ausbeute an Stickoxyd steigt mit der Temperatur und zwar in grösserem Masse als diese. Wir haben es hier mit einer Gleichgewichtsreaktion zu tun im Sinne des Guldberg-Waage'schen Gesetzes. Die Ausbeute an Stickoxyd hängt ausserdem ab von der Geschwindigkeit, mit welcher die erhitzte Luft abgekühlt wird auf Temperaturen, bei welchen das Stickoxydgas nicht wieder dissoziiert.

Die Untersuchungen in dem oben genannten Laboratorium haben ergeben, dass die in der Hochspannungsflamme auftretenden Temperaturen 2000° weit übersteigen. Siehe hierüber auch die exakten Messungen von Nernst und Jelinek.[1])

Diese ausserordentlich hohen Wärmegrade liessen den Gedanken reifen, den Wechselstromhochspannungsbögen auch für andere Zwecke zu verwerten. Die im hiesigen Laboratorium angestellten Versuche

[1]) Zeitschrift für anorganische Chemie. Bd. 49. Seite 213—276.

über das Verhalten von Kohlenwasserstoffen, Schwefeldioxyd, Wasser, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid etc., welche von A. Geitz ausgeführt wurden[1]), ergaben mancherlei wertvolle Resultate und liessen auch erkennen, dass die Hochspannungsflamme einer weitgehenden Verwendungsfähigkeit zur Ausführung von Reaktionen in Gasen fähig ist.

Sie legten aber auch den Gedanken nahe, diese interessante Form der elektrischen Energie auch auf feste Körper anzuwenden, so zwar, dass an und für sich schwer reagierende Stoffe zur Reaktion gebracht werden sollten.

Wir dachten dabei in erster Linie an die Darstellung von Chloriden aus schwer reduzierbaren Oxyden mit Hilfe von Chlorwasserstoffgas. Die zu diesem Zweck angestellten Versuche, insbesondere die Untersuchungen über das Verhalten des Chlorwasserstoffgases in der Hochspannungsflamme sollen im ersten Teil des nachfolgenden Berichtes besprochen werden. Es mag gleich hier erwähnt werden, dass diese Versuche nicht das gewünschte Ziel erreichen liessen. Deshalb wurde bei den weiteren Untersuchungen die Salzsäure durch freies Chlorgas ersetzt. Dabei musste dann aber auch ein besonderes Reduktionsmittel den Oxyden zugesetzt werden, um zu den Chloriden zu gelangen; dieses Reduktionsmittel war selbstverständlich Kohlenstoff. Die Versuche liefen also schliesslich darauf hinaus, flüchtige Metallchloride herzustellen, durch Einwirkung von Chlor auf ein Gemenge von Oxyd und Kohle. Bei dieser an und für sich alten Methode war lediglich die Form der zugeführten Energie bezw. die Wärmezufuhr neuartig; ausserdem mussten eine Reihe von Apparaten besonderer Konstruktion hergestellt und ausprobiert werden. Diese Untersuchungen sollen im zweiten Teil beschrieben werden.

---

[2]) Dissertation, München, Technische Hochschule.

Experimenteller Teil.

I. Teil.

A. Ueber das Verhalten des Chlorwasserstoffgases in der Hochspannungsflamme.

Die Bildung der Salzsäure aus den Elementen ist bekanntlich stark exotherm.

$$H + Cl = HCl + 22{,}0 \text{ Calorien.}$$

Es war von vorneherein zu erwarten, dass durch die ausserordentlich hohe Hitze Chlorwasserstoffgas dissoziiert. Die Untersuchungen von Langer und V. Meyer[1]) haben ergeben, dass Salzsäuregas bei Temperaturen von 1700° bereits merklich dissoziiert. Wir konnten deshalb bei den wesentlich höheren Temperaturen, die hier in Betracht kommen, ebenfalls mit Sicherheit erwarten, dass die Salzsäure, soweit sie mit der Flamme in Berührung kommt, vollständig gespalten wird. Andererseits konnte aber auch vorausgesehen werden, dass die auf solche Weise gebildeten freien Elemente bei niedrigen Temperaturen, also im äusseren Teil der Flamme, sowie in geringer Entfernung von derselben sich wieder vereinigen werden unter Erzeugung einer bedeutenden Wärmemenge. Der ganze Prozess also musste sich, der Theorie nach wenigstens, mit einem geringen Aufwand von Energie vollziehen.

[1]) Pyrochemische Untersuchungen, Braunschweig, 1885, Seite 67.

Der Apparat, welcher für diese Untersuchungen verwendet wurde, ist auf Tafel 1 abgebildet. Der wesentlichste Teil desselben ist ein Rundkolben mit vier Tuben und zu einem Dom verlängerten oberen Ende. Zwei dieser Tuben dienen zur Einführung der Elektroden in horizontaler Lage; durch den unteren Tubus wurde Chlorwasserstoffgas zugeführt und der obere diente zur Ableitung der Gase.

Das Chlorwasserstoffgas, das durch Zersetzen von reinem, festen Salmiak mit konzentrierter Schwefelsäure hergestellt wurde, wurde mittelst dreier Waschflaschen, die mit konzentrierter Schwefelsäure beschickt waren, einer vollständigen Trocknung unterworfen. Um einen möglichst gleichmässigen und insbesondere auch einen möglichst hohen Druck zu erzielen, wurde das Salzsäure-Entwicklungsgefäss derartig konstruiert, dass der, die Schwefelsäure enthaltende Tropftrichter, mit dem Gasentbindungsrohr durch ein mit Hahn versehenes Rohr verbunden wurde. In dieser Form hat sich der Apparat recht gut bewährt.

Die Elektroden mussten stabil sein, eine exakt zentrische Führung besitzen und widerstandsfähig sein gegen Salzsäuregas und Chlor. Von der Verwendung von Metallen musste deshalb von vorneherein abgesehen werden; als Elektrodenmaterial kam Acheson-Graphit zur Verwendung in Form von Rundstäben, deren Durchmesser 6 mm und Länge 30 cm betrug. Da sich aber auf Graphit keine dauerhaften, genau arbeitenden und dichtschliessenden Gewinde drehen lassen, abgesehen von der leichten Zerbrechlichkeit der Stäbe, so musste man sich betreffs der Führung auf andere Weise einen Ausweg suchen. So entstanden die Elektroden Fig. Nr. 1 auf Tafel 3. In den Hals *a* des Versuchskolben wurde ein gesunder, dicht schliessender Kork *c* mit am besten auf der Drehbank verfertigter, genauer zentrischer Durchbohrung eingepasst. Durch die glatte Durchbohrung führte der stramm passende Graphitstift, der an seinem im Kolben befindlichen Ende zugespitzt war. Die Hülse *d* war mit einer Asbestunterlage fest an den Hals aufgeschraubt und trug ein Gewinde, auf

das der ganze übrige Mechanismus aufgeschraubt war. Die Platte *e* drückte den Kork völlig fest auf und sicherte den luftdichten Abschluss. Der Graphitstift wurde mittelst der Schraube *h* festgelegt und konnte durch die aus isolierendem Material bestehende Kreisscheibe *f* herein- und herausgeschraubt werden; die Scheibe wurde beweglich festgehalten durch den Stift *i*, der frei in die Rille *k* hineinragt. *g* war eine Messvorrichtung, die die Verschiebungen abzulesen gestattete. An die Schraube *l* wurde das Kabel angeschlossen, Die Kühlung der sonst zu heiss werdenden Elektroden wurde an bezeichneter Stelle durch auftropfendes Wasser bewirkt, welches Vorratsflaschen entnommen wurde; diese Gefässe mussten natürlich vollkommen von einander isoliert sein, damit Kurzschluss ausgeschlossen war. Ausser *a*, *b*, *c*, *f* und *g* bestanden alle Teile aus Messing. Ein Umwickeln dieser Metallteile mit Isolierband und die Vorsichtsmassregeln, nie Versuche ohne Tragen von Gummihandschuhen zu machen, liessen jede Gefahr durch versehentliches Berühren eines nicht isolierten Metallteiles vermeiden und gewährten volle Sicherheit.

Die zum Reaktionskolben gehörenden Gas-Zu- und -Ableitungsröhren wurden mit Hilfe von Korken in denselben eingedichtet.

Als Stromquelle diente ein Hochspannungstransformator von den Siemens-Schuckert-Werken, welcher zwei getrennte Sekundärspulen enthielt, die parallel und hintereinander geschaltet werden konnten, so dass 5000 oder 10000 Volt zur Verfügung standen. Die einzelnen Windungen lagen in Oel. Der Primärstrom wurde von einem Gleichstrom-Wechselstrom-Umformeraggregat geliefert, welches mit Akkumulatorenstrom von 130 Volt getrieben wurde. Seine maximale Leistungsfähigkeit betrug 4 K. W. bei 1500 Touren. Zur Regulierung der Stromstärke war im Primärstromkreis ein vielfach abgestufter Belastungs- resp. Regulierwiderstand eingeschaltet. Die Wechselstromseite konnte bis zu 93 Volt bei 43 Amp. liefern. Das Uebersetzungsverhältnis des Transformators betrug $^{93}/_{5000}$ bezw. $^{93}/_{10000}$

Mit den beschriebenn Apparaten wurden die ersten Versuche unternommen.

Das Salzsäuregas wurde etwa eine halbe Stunde durch den Apparat gesandt, um alle Luft zu verdrängen und ihn völlig auszutrocknen. Hierauf wurde er mit Strom beschickt. Das an der Primärklemme des Transformators angebrachte Volt-Meter zeigte 12 Volt, das Ampère-Meter 38 Ampère im Primärstromkreis bei hintereinander geschalteten Sekundärwindungen. Nachdem die Elektroden bis auf circa 5 mm zusammengeschraubt wurden, entstand ein Lichtbogen; derselbe liess sich dann bis auf circa 12 mm auseinanderziehen, wo er abriss. Die Flamme war von eigentümlicher Gestalt und wunderbarem Aussehen. Ihre Grösss hing ab von den Entfernungen der Elektrodenspitzen, sie nahm zu mit Vergrösserung des Abstandes derselben. Sie wölbte sich etwas nach unten, während ihr oberer Teil einer Kerzenflamme ähnlich war. Die Farbe war rotbraun und in den kurzen Spannweiten von hellen, weissen Bändern durchzogen. Besonders auffallend war, dass sie sich keinen Augenblick in derselben Lage befand — bald war sie rechts, bald links, — bald oben, bald unten — selten auch nur eine Sekunde in ein und derselben Stellung verharrend.

Wir bringen beiliegend die photographische Aufnahme der Flamme. Die beiden zu unterst liegenden Punkte sind die Enden der zugespitzten Elektroden und wir sehen, dass auf eine grössere Erstreckung auf derselben die schon vorher beschriebenen Lichtbänder sich aufsetzten. Die Form derselben wechselt mit enormer Schnelligkeit; die Aufnahme wurde mit $^1/_{50}$ Sekunde Expositionszeit ausgeführt. Der obere rotbraune Teil der Flamme besass nicht genug Lichtintensität, um auf die photographische Platte wirken zu können, selbst nicht bei längerer Belichtung z. B. $^1/_{10}$ Sekunde; er bietet auch keine wesentlichen und interessanten Erscheinungen. Die schwachen Linien, die wir auf der unteren Hälfte der Photographie bemerken, sind auf

die Reflexion der stark leuchtenden Bänder an der Rückwand des Kolbens zurückzuführen.

Die nächsten Versuche dienten zur Untersuchung der Eigenschaften der Flamme. Es war natürlich in erster Linie festzustellen, von welchen Umständen die äusserst starke und heftige Bewegung der Flamme herrührte, ob dies eine charakteristische Eigenschaft der Hochspannungsflamme im Chlorwasserstoffgas ist, oder aber, ob diese merkwürdige Erscheinung auf die besondere, vielleicht fehlerhafte Anordnung der Apparatur zurückzuführen war.

So wurden denn die verschiedenartigsten Abänderungen und scheinbare Verbesserungen vorgenommen, wobei die neuen Versuche mancherlei interessante Erscheinungen ergaben. Wenn man die Flamme längere Zeit im Reaktionsgefäss hatte spielen lassen und schaltete hierauf den Strom ab, so bemerkte man immer, dass das ganze Innere der Apparatur sich mit einem feinen, feuchten Beschlag überzogen hatte. Dies erklärt sich daraus, dass bei der Abkühlung der Gase sehr schnell Luft in die Apparatur gesaugt wird, dass das Salzsäuregas die Feuchtigkeit derselben lebhaft absorbiert und sich damit in Form des erwähnten feinen Beschlages kondensiert. Die Folge davon war, dass bei einem abermaligen Einschalten des Stromes der Flammenbogen sich in einer nicht ganz trockenen Atmosphäre bilden musste. Unter solchen Umständen konnte nunmehr ein wesentlich verschiedenes Bild beobachtet werden: die Flamme zeigte alsdann keine Spur mehr von der rotbraunen Färbung, wie sie im völlig trockenen Gas auftritt. Sie war fahl und erinnerte lebhaft an das Aussehen von Kathodenstrahlen. Die Stärke der Lichtbänder war dieselbe geblieben, nur waren sie etwas näher aufeinandergerückt. Nach erreichter völliger Trockenheit, die bei der Hitze nicht lange auf sich warten liess, trat die natürliche Farbe des Lichtbogens in Salzsäuregas wieder ein.

Wenngleich die einzelnen Flammenbänder nach längerer Versuchsdauer mehr und mehr gleichartig wurden, so gelang es doch nicht,

dieselben zur Ruhe zu bringen und seltsamerweise war wie bisher trotz tadellosem Funktionieren der Gasentwicklungsflasche das Durcheilen der Gasblasen durch die Waschflaschen ein unregelmässiges und stossweises. Bei genauerem Zusehen ergab sich, dass dies Verhalten eine Folge der Eigenschaften der Flamme selbst war. Augenscheinlich ging die Dissoziation des Gases nur stossweise vor sich und zwar, wie man wohl annehmen darf, stets dann, wenn sich wieder ein Flammenband seinen Weg durch das Gas gesucht hatte; alsdann musste auf diesem Wege eine starke Ueberhitzung aufgetreten sein, deren natürliche Folge in einer stossweisen Expansion des Inhaltes des Reaktionsgefässes sich nach aussen hin bemerkbar machte, besonders dann, wenn die Zu- und Ableitungsröhren von gleichem Durchmesser waren, was tatsächlich der Fall war. So wird es erklärlich, dass sich nach rückwärts eine momentane Stauung geltend machte.

Um einen wirksamen Ausgleich für die sich plötzlich ausdehnenden Gase zu haben, wurden hinter dem Reaktionskolben von circa 350 ccm Inhalt zwei Rundkolben von ungefähr 500 ccm Inhalt eingeschaltet, die zugleich als Puffer und Reservoir dienen sollten. Zwischen den beiden Kolben war ein Hahn zur Gasentnahme angebracht und am Schluss des zweiten Kolbens ein Chlorcalciumrohr, das etwa eindringende Luft trocknen sollte.

Trotzdem konnte aber ein ruhiges Brennen der Flamme nicht erzielt werden. Man muss also wohl annehmen, dass die äusserst unruhige, bänderförmige Entladung charakteristisch ist für das Salzsäuregas. Die Dissoziation verläuft nicht ruhig sondern willkürlich und plötzlich und zwingt durch ihre Expansionskräfte die Flamme aus ihrer jeweiligen Stellung. Offenbar leitet das Chlorwasserstoffgas oder die Dissoziationsprodukte des hochgespannten Stromes von etwa 10000 Volt in der Hitze viel besser als in der Kälte und so wird es erklärlich, dass die Flammenbänder so leicht nach aufwärts streben, indem sie dem Weg der aufsteigenden erhitzten Gase nachlaufen.

Andernfalls wäre es nicht erklärlich, warum nicht der Energieaustausch sich auf dem kürzesten Wege zwischen den beiden Elektroden vollziehen sollte, wie das z. B. stattfindet beim Ueberspringen des Bogens in Luft. Es ist ziemlich wahrscheinlich, dass hauptsächlich der erhitzte abdissoziierte Wasserstoff diese Leitung bewerkstelligt und ausserdem wird wohl noch der Umstand hinzutreten, dass sich in den äusseren Bezirken der Flamme wieder Wasserstoff und Chlor vereinigen, wobei sich durch die auftretende, sehr bedeutende Wärmeentwicklung von neuem wieder gut leitfähige Schichten bilden. Damit erklärt sich auch in befriedigender Weise die Erscheinung, dass die Flammenbänder nach einander in immer höheren Bogen sich entwickeln und erst nach einiger Zeit wieder weiter unten zur Ausbildung gelangen, worauf das Spiel von neuem beginnt.

Wir wandten uns nun der Untersuchung des Salzsäuregases und der gebildeten Produkte selbst zu Eine Probe des austretenden Gases wurde mittels einer evacuierten Pipette abgesaugt. Dieselbe war zylindrisch an den beiden verjüngten, in Kapillaren auslaufenden Enden mit Hähnen versehen und fasste genau 200 ccm. Die mit Gas gefüllte Pipette wurde in Kalilauge geöffnet; das Salzsäuregas und eventuell freies Chlor mussten absorbiert werden und die Pipette sich nahezu füllen. Das freie Chlor wird dabei nach der bekannten Gleichung zu Kaliumhypochlorid und Kaliumchlorid umgesetzt und kann titriert werden.

$$2\,KOH + 2\,Cl = KOCl + KCl + H_2O.$$

Die Analyse ergab nicht die geringste Spur von Chlor. Zwei weitere Versuche und Analysen führten zum selben Resultat. Es musste deshalb gefolgert werden: In dem Pufferkolben wird dem dissoziierten Gas genügend Zeit und Licht gewährt, um eine völlige Wiedervereinigung herbeizuführen.

Die letzten Versuche wurden hintereinander gemacht und der Apparat deshalb sehr in Anspruch genommen. Dieser Umstand ergab aber wieder weitere interessante Tatsachen. Erstens werden die

Graphitstifte auf die Dauer sehr angegriffen und abgenützt; zweitens ergab sich eine neuartige schöne Lichterscheinung: Die Flamme verlor ihren ursprünglichen Charakter und ihre Farbe nicht, doch begann das umgebende Gas in einem magisch grünlichen Lichte zu leuchten. Unserm Dafürhalten nach steht diese Erscheinung im Zusammenhang mit dem momentan frei gewordenen Chlor. Der Spektral-Apparat bot uns ein interessantes Spektrum der Flamme mit ausgesprochenen scharfen Wasserstoff- und Chlorbanden.

Somit war bewiesen, dass das Chlorwasserstoffgas in der Hochspannungsflamme dissoziiert ist. Das war eigentlich selbstverständlich. Ungleich wichtiger war es aber, nachzuweisen, ob die aus der heissen Flamme austretenden Gase noch die Dissoziationsprodukte, also freies Chlor und freien Wasserstoff enthielten. Zu diesem Zwecke wurden die Kolben für den Druckausgleich wieder ausgeschaltet und das Gas aus dem Versuchskolben mit Hilfe eines Rohres abgesaugt, welches bis nahe an die Flamme heranreichte. Um jede Wiedervereinigung des dissoziierten Gases zu verhüten, wurde der Reaktionskolben und alle in Betracht kommenden Teile mit für Licht undurchdringlichem Papier bekleidet. Trotzdem die Gasanalysen aufs peinlichste ausgeführt wurden, konnte freies Chlor nicht einmal in Spuren nachgewiesen werden.

In den weissen Lichtbändern der Flamme findet sonach Dissoziation statt, wie das Spektrum beweist, aber die Wiedervereinigung geht sofort augenscheinlich schon in dem oberen rotbraunen Teil der Flamme vor sich.

Bei den weiteren Versuchen wurden die Elektroden etwas abgeändert. Wenngleich sich dieselben im allgemeinen ganz gut bewährt hatten, so trat doch insofern ein Uebelstand auf, dass das Chlorwasserstoffgas die Korke sehr angreift und dieselben in kurzer Zeit, manchmal sogar schon vor Beginn der Flammenwirkung zu einer spröden, nicht mehr luftdicht schliessenden Masse austrocknet, sodass ein sehr häufiges Wechseln derselben nötig wurde. Dieses

Wechseln erforderte, da das Zentrieren der beiden Elektroden sehr schwierig war, viel Zeit; ein weiterer Misstand war in der grossen Zerbrechlichkeit der Graphitstifte gelegen.

Die neuen Elektroden (Tafel 3, Fig. 2) boten eine leichtere Handhabung und Regulierung neben leichterer Auswechslung und grösserer Sicherheit, da unisolierte Teile überhaupt nicht vorhanden waren. Der Graphitstift wurde in eine eng anliegende, schwer schmelzbare Röhre *p* eingebettet; der luftdichte Abschluss wurde einerseits durch den Führungskork *c* und andererseits durch das Gummistück *l* besorgt. Da der Kork luftdicht schliesst, elastisch ist und im Vergleich zur Grösse *b* der Elektrode klein ist, so gehorchte der Graphitstift in seiner Röhre auf den leisesten Druck und die Zentrierung bereitet keine Mühe. Die mit den Elektroden Fig. 1 übereinstimmenden Buchstaben bedeuten wie dort dasselbe. Die Gummistücke *m* und *n* dienen nur zu Isolierzwecken und *n* ausserdem zum Befestigen des Kabels *o*. Die Skala der Messvorrichtung befindet sich am äusseren Hals *a*; der Ablesestrich *q* befindet sich in Form eines matt geschliffenen Ringes an der inneren Röhre *p*. Der Kork *c* ist glatt durchbohrt und wird samt der Röhre durch Herausziehen und Hereinschieben derselben mittels drehender Bewegung verschoben. Auch bei Anwendung dieser Elektroden, welche sich auch bei Dauerversuchen recht gut bewährt hatten, wurden nie andere Resultate erzielt als bei den früheren Versuchen.

Die Schlussfolgerungen unserer Versuche ergaben also, dass die Trennung der Salzsäure in ihre Elemente nicht ausführbar war, wie wir das schon vorhergesehen hatten. Es ist auch nicht möglich, durch eine Aenderung der Versuchsanordnung in der Weise, dass man die Dissoziationsprodukte dem Bereiche der hohen Flammentemperatur mit grosser Geschwindigkeit entzieht und in kurzer Zeit auf eine tiefe Temperatur abkühlt, dass das Gleichgewicht einfriert, andere Resultate zu gewinnen. Gegen das Auftreten der Dissoziationsprodukte in den abziehenden Gasen wirkt, wie schon erwähnt, die

ausserordentlich hohe Wärmetönung der Salzsäure und die Verbindungsfähigkeit des Wasserstoffs und Chlors bei niedrigen Temperaturen (etwa Zimmertemperatur), wozu noch die Vergrösserung der Affinitätswerte durch das Licht hinzuzurechnen ist. Selbst bei den Versuchen, bei welchen das Reaktionsgefäss und die Gasableitung etc. vor Bestrahlung durch Licht geschützt wurden, war immer noch die Vereinigung der Dissoziationsprodukte möglich, da zweifellos auch von der Hochspannungsflamme eine Unmenge chemisch wirksamer Strahlen ausgesandt werden. Die oben beschriebenen Versuche lassen dies deutlich erkennen.

B. Ueber die Einwirkung des Chlorwasserstoffgases auf Titanoxyd in der Hochspannungsflamme.

Wir haben im vorhergehenden Abschnitt gesehen, dass das Chlorwasserstoffgas in der Hochspannungsflamme zwar dissoziiert, aber sich ausserhalb des Flammenbereiches sofort wieder vereinigt. Wenn man nun innerhalb der Hochspannungsflamme zugleich eine Sauerstoffverbindung einführte, deren Metall mit Chlor unter positiver Wärmeentwicklung reagiert, so war immerhin die Möglichkeit vorhanden, dass der vom Chlorwasserstoff abdissoziierende Wasserstoff reduzierend auf das Oxyd einwirkte unter Bildung von Wasser und Metall, welches sich seinerseits wieder mit dem Chlor zu Chlorid unter Freiwerden von Wärme verbinden könnte. Wir hätten also folgende Gleichungen mit entsprechendem Wärmekonsum in Betracht zu ziehen:

$$\text{I. } H + Cl = HCl + 22{,}0 \text{ Cal.}$$
$$\text{II. } H_2 + O = H_2O \text{ (Dampf)} + 58{,}3 \text{ Cal.}$$
$$\text{III. } R + O = RO + x \text{ Cal.}$$
$$\text{IV. } H_2 + RO = R + H_2O.$$
$$\text{V. } R + Cl = RCl + y \text{ Cal.}$$

Hierbei ist angenommen, dass die Bildung des Chlorids mit positiver Wärmetönung erfolgt.

In dem Fall nun, in welchem x (III) grösser ist als 58,3 Cal. ist an und für sich keine Reduktion durch Wasserstoff allein zu erwarten; wenn aber y positiv ist, so ist es einleuchtend, dass bei der Bildung des Chlorids (V) zu dem wärmekonsumierenden Prozess (IV) ein wärmeproduzierender hinzutritt, sodass die Bildung des Chlorids im Bereiche der Möglichkeit liegt, sobald die Wärmetönung des Oxyds RO kleiner ist, als diejenige des Wassers (58,3 Cal. + derjenigen des Chlorids.

Wenn dagegen RO ein von Wasserstoff reduzierbares Oxyd ist, also x kleiner als 58,3 Cal., so ist die Reduktion von vorneherein durch Wasserstoff allein schon möglich und die Bildung des Chlorids dadurch begünstigt. Derartig leicht reduzierbare Oxyde boten zunächst für uns kein Interesse, wir wollten vielmehr den obigen, zweifellos schwierigeren Fall einer experimentellen Untersuchung unterziehen.

Die Aussicht auf ein positives Resultat war aber selbst dann noch nicht sehr gross, wenn sich auch wirklich momentan Chlorid gebildet hätte, und zwar aus folgendem Grund: Nahezu alle Chloride sind dem Wasser gegenüber unbeständig; die flüssigen werden durch Spuren schon wieder in das Metalloxyd bezw. basische Chlorid und Salzsäure zersetzt. Bildet sich nun das Chlorid, so bildet sich auch Wasser und zwar gerade genau so viel, als nötig ist, um das Chlorid wieder völlig zu zersetzen. In den im nachfolgenden zu beschreibenden Versuchen werden wir den Beweis für die Richtigkeit dieser theoretischen Erwägung erbringen.

Es handelte sich also darum, ein Oxyd zu verwenden, dessen Wärmetönung grösser als die des Wassers ist und dessen Metall zugleich die Eigenschaften besitzt, mit Chlor ein flüchtiges und möglichst stabiles Chlorid zu bilden.

Diese Eigenschaften besitzt das Titanoxyd. Es ist von Wasserstoff nicht reduzierbar und sein Chlorid siedet bei + 135°.

Um das Titanoxyd in eine verwendbare Form zu bringen, um es also in die Flamme einführen zu können, wurden eine Reihe von Versuchen angestellt und Methoden ausprobiert. Folgende bewährte sich am besten: Reines Titandioxyd wurde mit äusserst fein zerriebenem Graphit zu einem grauen Pulver gemischt. Dieses Pulver wurde mit einem indifferenten Bindemittel, nämlich Terpentinöl zu einer festen, breiartigen Masse angemacht; das richtige Mass des angewandten Oels zu finden, ist Sache der Uebung; ein Ueberschuss, der zu einem weichen Brei führen würde, ist zu vermeiden. Mit dieser Masse wurde eine schwer schmelzbare Glasröhre von etwa 10 cm Länge und von 5 mm innerem Durchmesser, auf eine Länge von etwa 7 cm vollgefüllt. Mit dem Daumen verschliesst man das eine Ende der Röhre und presst mit einem möglichst genau passenden Glasstab die Masse zusammen; der entstandene Stift wird in ein mit Graphitstaub bedecktes Porzellanschiffchen herausgedrückt und bei circa 120° ungefähr zwei Stunden getrocknet. Hierauf wird der Stift 20 Minuten mittelst eines Bunsenschnittbrenners erhitzt, wobei ein Teil des Graphits und der Rest des Terpentinöls mit leuchtender Flamme verbrennt. Die volle Festigkeit erreicht der Stift aber erst nach etwa viertelstündigem Glühen auf dem Gebläse; hierbei verbrennt der letzte Graphit und man erhält einen reinen Titandioxydstift.

Dieser Stift wurde an einem Graphitstab am oberen Ende des Versuchskolbens eingeführt, wie das auf Tafel 1 gezeichnet ist. Das Gasableitungsrohr wurde unter dieser Vorrichtung angeblasen. Die Befestigung des Titanstiftes am Graphitstift geschah auf folgende Weise: In den Graphit wurde ein Loch entsprechend der Grösse des Titanstiftes gehohrt, dasselbe wurde mit einem Gemenge von fein pulverisiertem Zucker und Graphit ausgefüllt und erhitzt, bis der Zucker ordentlich zum Brennen kam; in diesem Moment wird das Erhitzen unterbrochen, der Titanstift fest in das Loch gedrückt und noch eventuell brennender Zucker ausgelöscht. Man lässt erkalten und erhitzt von neuem lang-

sam und vorsichtig und verkohlt den Zucker vollständig, der nun nicht mehr flüssig wird.

Als Kondensationsgefäss für das Chlorid wurde der erste Pufferkolben benützt, an dessen tiefstem Ende deshalb ein Ausflusshahn angebracht wurde; gekühlt wurde mittelst einer Wasserbrausevorrichtung mit einem Schutzschirm, damit alles Wasser in den Sammeltrichter ablaufen konnte, ohne dass ein Tropfen auf den darunter befindlichen heissen Reaktionskolben spritzen konnte. Die Apparatur, welche für die weiteren Versuche benützt wurde, ist auf Tafel 1 abgebildet.

Die Ausführungen gestalteten sich nun im einzelnen folgendermassen: Zunächst wurde etwa eine Stunde lang Salzsäuregas durch den ganzen Apparat geleitet. Der Stift befand sich ausserhalb des Flammenbereichs. Man schloss sodann den Strom und liess die Flamme ungefähr 20 Minuten für sich allein brennen. Nun konnte mit Sicherheit auf eine völlige Trockenheit der einzelnen Gefässe geschlossen werden und der Titanstift wurde nunmehr soweit herabgeschraubt, dass er mit seinem Ende in die Flamme hineinragte.

Das Schauspiel, das man jetzt beobachtete, ist von äusserster Abwechslung und bietet manches Interessante. Die ursprüngliche Gestalt der Salzsäureflamme ist verschwunden und von den Lichtbändern ist nichts mehr zu sehen. Die unruhig flackernde Flamme ist fixiert und setzt im allgemeinen ohne Beständigkeit in zwei Halbbögen am Stift an. Das Spektrum ist in seinen Farben denen des Salzsäuregases unverändert gleich. Nur fehlen die scharf ausgeprägten Lichtbänder in denselben. Hervorgehoben muss an dieser Stelle werden, dass unsere Annahme, dass in den Lichtbändern die Dissoziation im Wasserstoff und Chlor stattfindet, sich bestätigt, denn der rotbraune Teil der Flamme wird durch Einführung des Stiftes weder verändert noch ruft er Veränderungen hervor — während die Einführung des letzteren in die Lichtbänder wesentlich neue Erscheinungen hervorruft. Die neuen Flammenbögen haben eine prächtig intensive Farbe

von Rosarot bis Violett. Mit Auftreten dieser Flammenerscheinung bilden sich dichte Nebelwolken, die in ihrer Dichte abhängig zu sein scheinen von der Intensität der Stromstärke. Die Nebel sind schwerer wie das Salzsäuregas, sinken nach unten, bringen eine wallende Bewegung hervor und bedecken nach und nach die Kolbenwand mit einem feinen, weissen Beschlag. Jetzt konnten wir auch die Einwirkung der Hochspannungsflamme auf das Titan beobachten. Der Stift hatte sich geschwärzt und das Oxyd begann zu schmelzen unter Bildung eines weissglühenden Tropfens. Dieser Tropfen behielt seine Gestalt bei, bei genauer Zentrierung zwischen den Elektroden; bei der geringsten Verschiebung hatte er einen steten Hang zum Zusammenwachsen mit der nächstliegenden Elektrode. Hierbei bildeten sich Auswüchse, die zu einer Verschmelzung führten, wobei der Strom dem Graphitstift in die Höhe folgt und dann in einem grossen, freien Bogen auf die zweite Elektrode überging. Diese Erscheinungen waren von der mannigfachsten Art und Abwechslung.

Die Lichtbögen waren in beständigem Hin- und Hereilen auf den Elektroden begriffen und zwar in der Weise, dass sie bald an den Spitzen, bald in der Mitte, bald am Ende ansetzten. Um dieses Fluctuieren zu verhindern, wurden die schwer schmelzbaren Glasröhren bis zu den Spitzen verlängert. Dadurch beruhigte sich der Bogen einigermassen, war aber immer noch recht unstät. Setzte man auf solche Weise den Versuch noch einige Zeit fort, so trat jetzt eine andere, noch unangenehmere Erscheinung auf. Die Glasröhren im Reaktionskolben waren nämlich mit der Zeit so heiss geworden, dass sie ebenfalls den hochgespannten Strom leiteten und also der Bogen auch sich an ihnen ansetzen konnte; er rückte also mit seinen Ursprungspunkten immer weiter auseinander, die Gase waren immer mehr stromleitend geworden und schliesslich war er sogar an den Wandungen des Reaktionskolbens angelangt; hier fand er erst recht günstige Vorbedingungen für seine Bildung, insofern sich nämlich dort eine ziemlich dicke weisse Schicht einer festen Substanz abgesetzt

hatte, welche wahrscheinlich aus Titanoxychloriden und Wasser, eventuell vermischt mit Titanoxyd bestand. Der Bogen folgte also direkt den Gefässwandungen. Schliesslich wurden diese zu heiss und der Kolben sprang. Der Versuch hätte an und für sich nicht mehr längere Zeit fortgesetzt werden können, da die den Kolben bedeckende Schicht zu dick geworden war, so dass man den Flammenbogen nicht weiter beobachten konnte.

Der Titandioxydstift war stets zum grössten Teil verbraucht, war schwarz und zeigte am Ende einen erstarrten Tropfen mit Auswüchsen. Der Graphitstift war mit einem feinen, weissen Beschlag überzogen, auf dem mit deutlicher Schärfe die Spuren des Flammenbogens verzeichnet waren, da an seinen jeweiligen Ansätzen der schwarze Graphit blossgelegt war. Die beiliegende Photographie eines solch interessanten Stifts in natürlicher Grösse veranschaulicht dies gut.

Eine genaue Analyse des feinen Beschlags ergab, dass wir reine Titansäure vor uns hatten. Im Kondensationskolben zeigten sich keine bemerkbaren Abscheidungen; bei Luftzutritt stiess er jedoch weisse Nebel aus. Um den Inhalt auf etwa vorhandenes Titanchlorid zu untersuchen, spülte man den Kolben mit Wasser aus; hierbei ging unter Zischen, Nebelbildung und grosser Temperaturerhöhung augenscheinlich eine chemische Reaktion vor sich. Wir hatten demnach wahrscheinlich grössere Mengen von Titanchlorid vor uns gehabt. Dasselbe zersetzt sich an feuchter Luft unter Nebelbildung wieder zu Titansäure. Beim Zusammenbringen mit Wasser zersetzt sich das Chlorid plötzlich unter gleicher Bildung von Salzsäure und Titansäure. Die Salzsäure löste nun das Titandioxyd zu einer farblosen Flüssigkeit, in welcher Titan und Chlor in grossen Mengen nachweisbar war. Demnach ist anzunehmen, dass sich Chlorid gebildet hatte.

Wir kamen also zu folgendem Resultat:

Bei Einführung eines Oxyds in die hellen Lichtbänder der Hochspannungsflamme findet in einer Chlorwasserstoffatmosphäre eine Re-

duktion statt unter Bildung von Wasser. Das frei werdende Metall verbindet sich sogleich mit dem aus der Salzsäure abdissoziierten Chlor. Nun wirkt aber schon in der nächsten Umgebung der Flamme das nicht oder höchstens in Spuren dissoziierte Wasser wieder auf das Titanchlorid unter Rückbildung von Titansäure und Salzsäure. Die Salzsäure kann nun offenbar einen geringen Anteil von nicht zersetztem Titanchlorid auflösen und schützt es so vor völliger Zersetzung. Auf andere Weise wäre sonst die starke Nebelbildung und das heftige Rauchen des Inhaltes der Vorlage etc. unverständlich.

II. Teil.

Ueber die Darstellung von Chloriden aus Oxyden mit Hilfe von Chlor und Kohle in der Hochspannungsflamme.

Da durch die Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf Titandioxyd in der Hochspannungsflamme günstige Resultate bezüglich der Darstellung des Titantetrachlorids nicht erzielt wurden, so musste auf die Anwendung von Chlorwasserstoffgas verzichtet werden und an dessen Stelle die Einwirkung von Chlorgas auf Gemenge von Kohlenstoff und Titanoxyd oder anderen Oxyden untersucht werden. Diese längst bekannte Methode der Darstellung von Metallchloriden aus Oxyden sollte also in folgendem insofern abgeändert werden, als man an Stelle der Erhitzung durch Gas- oder Kohlenfeuer hier die ausserordentlich hohen Temperaturen der Wechselstromhochspannungsflamme auszunützen gedachte.

Die Metallchloride, welche auf obigem Wege hergestellt werden können, sind zum Teil flüssig, zum Teil haben sie festen Aggregatzustand. Insbesondere waren es das Titan, das Zinn, das Silicium und der Kohlenstoff, welche flüssige Chloride zu bilden imstande sind, wenn wir von dem ausserordentlich leicht flüssigen Chlorid des Bors (Siedepunkt $+ 18^0$) absehen wollen.

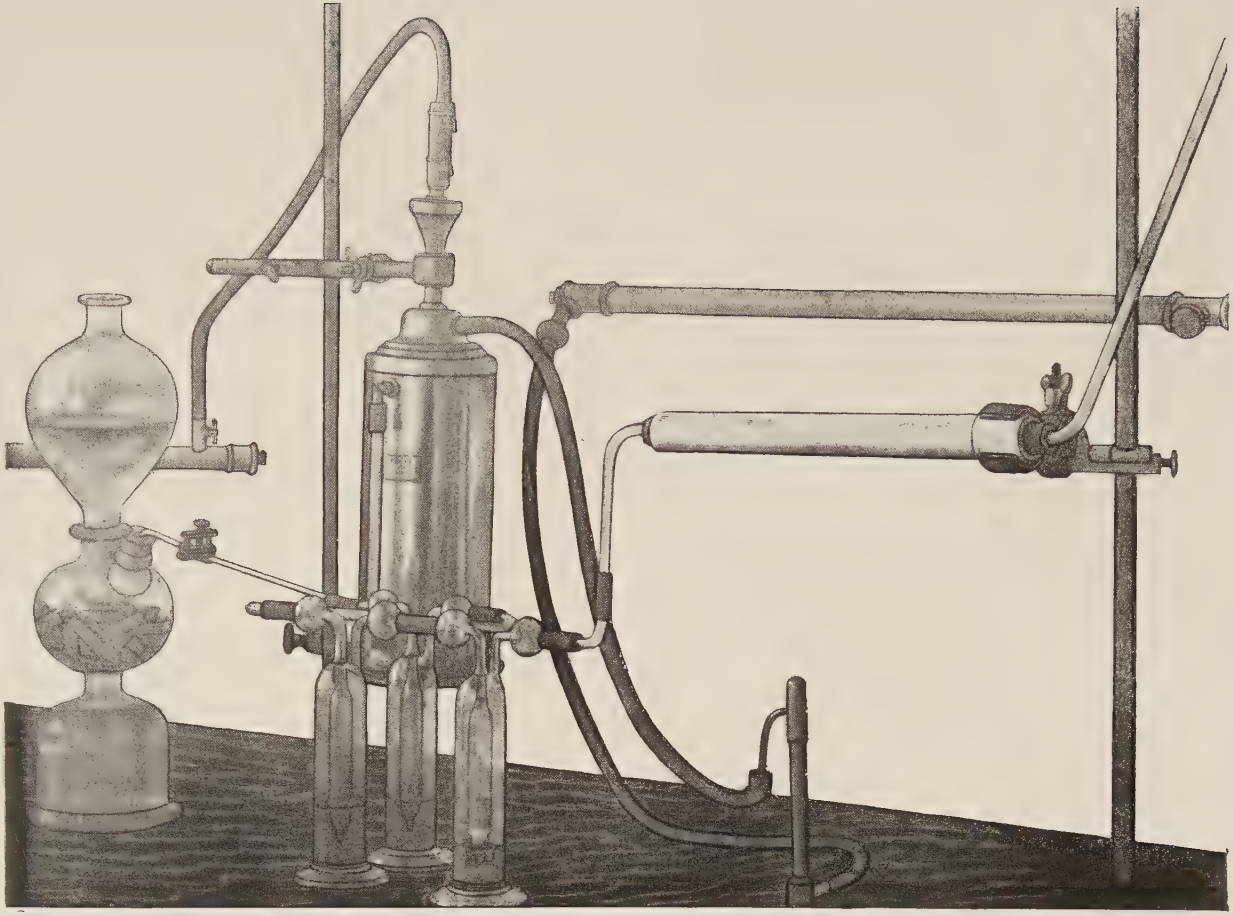
Von den nach dieser Methode zu gewinnenden festen Chloriden sind besonders interessant diejenigen von Zirkon, Thorium, Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran und Cer. Auch die Chloride dieser Metalle wurden dargestellt.

A. Darstellung flüssiger Chloride in der Hochspannungsflamme.

Vor Ausführung der eigentlichen Versuche musste zunächst das Verhalten der Hochspannungsflamme in Chlorgas allein untersucht werden. Dabei ergaben sich wesentliche Abweichungen gegenüber dem Verhalten im Salzsäuregas. Das Chlor ist ein äusserst schlechter Elektrizitätsleiter. Wir erhielten demgemäss einen sehr kleinen, weiss leuchtenden Flammenbogen, auf welchem nur eine kleine, rotbraune Flamme aufgesetzt war. Die Wärmeentwicklung nach aussen ist schwach. Die Flamme brennt ruhig, aber der Bogen lässt sich kaum bei einer Stromstärke von 12 Volt und 40 Amp. (im Primärstromkreis) auf mehr denn 3 mm auseinanderziehen ohne abzureissen.

Die Stifte wurden genau so wie früher dargestellt, nur wurde das Glühen in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen. Der dazu verwendete kleine Apparat ist nebenstehend abgebildet. Der im Kipp'schen Apparat hergestellte Wasserstoff wurde in drei Waschflaschen gereinigt; in der ersten mittels Kaliumpermanganat von Arsenwasserstoff, in der zweiten mittels Pyrogallussäure von Sauerstoff und in der dritten wurde er schliesslich mittels konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Der Strom, der durch die Berliner Porzellanröhre geschickt wurde, in der das Glühen vorgenommen wurde, brauchte nach Verdrängung aller Luft nur noch ein mässiger zu sein.

Da die Stifte von Graphit keine Haltbarkeit besassen, so wurde ein Teil des Graphits durch fein pulverisierten Rohrzucker ersetzt. Durch diese Beimengung werden die Stifte nach dem Glühprozess gut haltbar; man muss allerdings sehr hoch erhitzen, bis auch die letzte Spur Zucker im Innern der Stifte völlig zersetzt ist. Um möglichst hohe Temperaturen anwenden zu können, empfahl es sich, das Glühen in Quarzröhren vorzunehmen. Diese eignen sich dazu ganz vorzüglich. Bei den ersten Versuchen wurde mit einem Kohlenstoff-



gehalt von zirka $^3/_7$ des Oxyds, d. h. einem Ueberschuss des theoretisch notwendigen Kohlenstoffs, gearbeitet.

An der Apparatur wurde vorerst nur das Gas-Entwicklungsgefäss geändert, indem die Gummistopfen durch eingeschliffene Stöpsel ersetzt wurden. Das Chlor wurde dargestellt durch Einwirken von konzentrierter Salzsäure auf Kaliumpermanganat.

Die Luft im ganzen Apparat wurde völlig durch Chlor verdrängt und die Hochspannungsflamme zum gänzlichen Trocknen ungefähr 20 Minuten brennen gelassen. Hierauf wurde der Titanstift langsam in die Flamme eingeführt Eine wesentliche Reaktion schien vorerst nicht von statten zu gehen; deshalb wurde der Stift mit dem Flammenbogen selbst in Berührung gebracht. Nun ging die Reaktion mit grosser Vehemenz vor sich. Der Bogen benützte den Stift als Zwischenelektrode, an demselben sehr schnell wechselnd, herauf- und heruntergleitend, überall Spuren der Reaktion hinterlassend. Im selben Moment, wo der Flammenbogen an dem Stift ansetzte, bildeten sich dichte, weisse Nebel, die schwerer wie Chlorgas bald den ganzen Kolben wallend erfüllen, ihn mit einem feinen gelben Beschlag bedeckend.

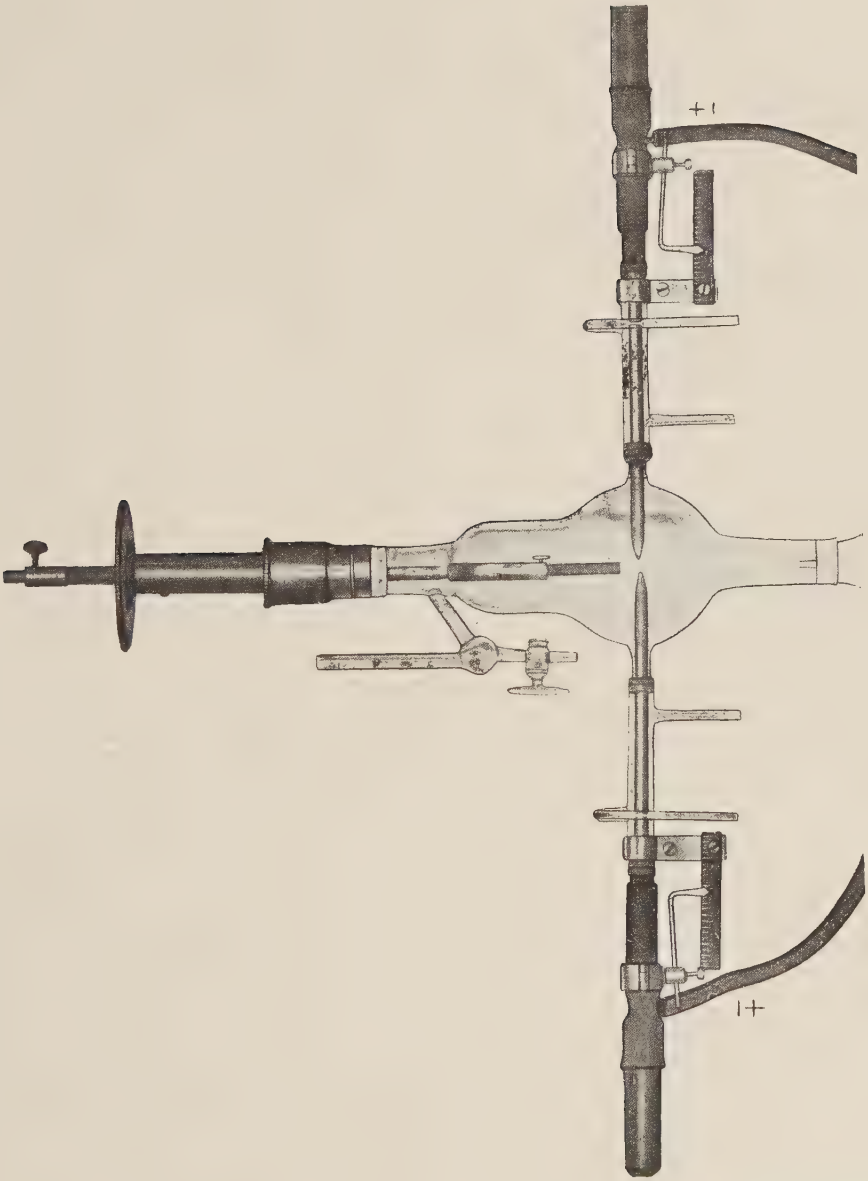
Durch die Reaktion schien sich ein sehr starker Gasdruck gebildet zu haben und nur mit Mühe und stossweise gelang es dem Chlor, in den Kolben einzutreten. Der Ueberdruck stieg so hoch, dass die Schwefelsäure der drei Waschflaschen plötzlich in den Chlorentwickler zurückgedrückt wurde, was eine plötzliche Explosion verursachte.

Eine genauere Besichtigung des Stiftes nach diesem Versuch liess erkennen, dass dem Oxyd zu wenig Kohlenstoff beigemengt war und letzteres infolgedessen nur zum geringsten Teil reduziert werden konnte.

Die Vorlage enthielt kein Titanchlorid; aber das Ausleitungsrohr war mit feinen gelblichen Tröpfchen besetzt, die an der Luft dichte, stechend riechende Nebel ausstiessen und als Titantetrachlorid identifiziert wurden.

Der Apparat genügte demnach in keiner Weise mehr. Es mussten wesentliche Abänderungen getroffen werden. Das Chlor wurde in zwei gewöhnlichen Chlorentwicklern hergestellt, erst in 3 Chlorcalciumtürmen getrocknet, dann in zwei Waschflaschen mit wenig Schwefelsäure, um dem Chlor keinen Druck entgegenzusetzen. Den beiden letzten Waschflaschen wurde eine in umgekehrter Richtung vorgeschaltet, um bei etwaigem Zurücktreten der Schwefelsäure dieselbe darin zu sammeln. Die Anordnung der beschriebenen Apparatur ist aus Tafel 2 zu ersehen.

Auch die Elektroden erwiesen sich nicht mehr als zureichend und praktisch genug für häufigere Versuche. So kamen wir denn nach einer Reihe von Versuchen zu den Elektroden auf Tafel 2. Dieselben bewährten sich zu vollkommenster Zufriedenheit während aller weiteren langwierigen Versuche und zeigten nicht den geringsten Fehler oder Nachteil. Beiliegende Abbildung veranschaulicht uns dieselben. An dem Versuchskolben sind seitlich zwei genau zentrisch und in einer Horizontalen liegende Röhren angeblasen. In diese Röhren passen genau die Graphitstifte. Der luftdichte Abschluss zwischen dem Ende der Röhren und dem Graphitstift stellt ein eng anschliessendes Schlauchstück dar, das den Elektroden jedoch zu gleicher Zeit freie Bewegung zulässt. Die Graphitstifte sind am Ende mit leicht an- und abschraubbaren isolierenden Ebonitgriffen versehen. Ueber die Metallteile dieser Griffe, die Oesen zur Befestigung der Stromzuleitungsdrähte tragen, ist zur Isolierung ein Schlauch gezogen, der auch die Aufgabe hat, den beim Bewegen frei werdenden Graphitstift isolierend zu bedecken. Nach dieser Isolierung wurde erst die aus unserem Bilde ersichtliche Messvorrichtung angebracht. Die Glasröhren sind mit Kühlern versehen, welche bis nahe an den runden Teil des Reaktionskolbens heranreichen; die Kaltwasserzuführung findet auch an dieser — inneren — Seite der Kühler statt mit der Absicht; an dieser Stelle eine recht starke Kühlung zu bewirken.


+1
1+

Das Bild zeigt uns zu gleicher Zeit das ganz in der Nähe des Kolbens angebrachte neue Auffangkölbchen für das Chlorid; dasselbe wurde in ein enges Säckchen eingekleidet und mit Aether gekühlt. Hinter das Kölbchen war möglichst nahe der Pufferkolben angebracht.

Die Einführung der Stifte geschah in Zukunft immer mit der sich hiefür am besten bewährenden Vorrichtung nach dem Elektrodensystem Figur 1, Tafel 3.

Es ginge zu weit, alle kommenden Versuche mit den Resultaten, den jeweilig bedingten Verbesserungen, die uns Schritt für Schritt vorwärts brachten, der Reihe nach ausführlich vorzuführen; wir wollen uns deshalb lieber an die experimentellen Versuche und das Studium derselben halten, um einen übersichtlichen Blick über den Gang der Untersuchungen zu erhalten

Unsere ersteren näheren Betrachtungen waren den Gemischen von Titandioxyd und Kohle zugewandt. Die Untersuchungen, welche Form des Kohlenstoffs und in welchem Verhältnis derselbe am günstigsten für die Reduktion ist, ergaben die manigfachsten Resultate. Der Graphit allein erwies sich als unbrauchbar. Gemische von Graphit und Zuckerkohle gaben bessere Ergebnisse, ohne dass indessen eine gute Verhältniszahl gefunden werden konnte. Etwas brauchbarer erwies sich die Zuckerkohle allein. Alle erwähnten Arten des Kohlenstoffs und deren Gemenge waren stets in grossem Ueberschuss anzuwenden, wenn man eine vollkommene Reduktion des Titanoxyds erreichen wollte. Allein gute und zufriedenstellende Resultate gab der Kienruss; er wurde daher auch zur Reduktion von allen anderen Oxyden verwandt. Stets wurde aber ein Teil des Kienrusses durch Zuckerkohle ersetzt, um den Stiften eine gewisse Festigkeit zu geben, die sie sonst nicht erhalten hätten.

Auffällig ist dabei, dass man von Kienruss nur etwa die theoretische Menge benötigte, was offenbar auf die äusserst feine Beschaffenheit dieser Art des Kohlenstoffs und sein Vermögen, grosse Mengen Chlorgas in sich zu verdichten, zurückzuführen sein dürfte.

Die zur Herstellung der haltbaren Stifte gemachten Vorversuche sollen hier übergangen werden. Wir wollen lediglich eine genaue Beschreibung desjenigen Verfahrens geben, nach welchem man in einfachster Weise gut brauchbare, feste Stifte erhält, eine Methode, nach welcher in Zukunft stets verfahren wurde.

Das Gemenge von Oxyd, Kienruss und fein zerriebenem Rohrzucker wurde mit wenig Terpentinöl angerührt, da Kienruss beim Befeuchten an und für sich schon schmiert und bindet. Man erhielt so ein sehr homogenes Gemenge; mit diesem wurde eine etwa 10 cm lange und 7 mm weite (innerer Durchmesser) Messingröhre vollgefüllt. (Die vorhergehenden Versuche hatten ergeben, dass besser dicke, lange Stifte verwendet werden, denn dünne.) Beide Enden werden mit kleinen Asbestzylindern oder auch Filtrierpapierkügelchen verschlossen. Die ganze Masse wird nun mit einem genau passenden Messingstift auf der Drehbank zusammengepresst und zwar langsam, bis sich ein knarrendes Geräusch vernehmen lässt; sodann überlässt man den Stift mit Hülse einige Zeit sich selbst, bis alles überschüssige Terpentinöl abgelaufen ist und presst ihn dann heraus. Die weitere Behandlung stimmt mit der früher angegebenen Darstellung der Stifte überein, nur hat man besonderes Augenmerk auf langsames Trocknen zu richten, da sonst die Stifte leicht zerreissen.

Trotzdem nun die Stifte in der Chloratmosphäre im Hochspannungsbogen vollständig verzehrt werden, konnte Chlorid nicht erhalten werden. Es mussten demnach noch andere wichtige Faktoren mitspielen, und wir wandten unsere Aufmerksamkeit dem Vorgang in der Flamme zu.

Der obere Teil der Chlorflamme besass augenscheinlich nicht die nötige Temparatur, um eine Reaktion hervorzurufen. Man musste deshalb die Spitze des Stiftes mit dem hellen Flammenbogen in Berührung bringen, also mit dem Teil der Flamme, in welchem der Potentialausgleich erfolgt und der deshalb auch die grösste Temperatur besitzt. Dann trat die Reaktion sofort ein, aber leider war

nunmehr die Menge der Reaktiensprodukte plötzlich so gross, dass leicht Rückstauungen eintraten; unangenehm bemerkbar machte sich bei diesem raschen Ablauf der Reaktion auch noch der Umstand, dass die Stifte leicht zersplitterten. Von einer quantitativen Umsetzung war alsdann keine Rede mehr. Zweifellos war es zweckmässiger, für einen langsameren Verlauf der Reaktion zu sorgen. Es musste also ein Angreifen des Bogens vermieden werden und die Reaktion in der eigentlichen Flamme vorgenommen werden; wir glaubten diesen Zweck zu erreichen durch Beimischung eines indifferenten Gases, das die Elektrizität leichter leitet und so die Temparatur der Chlorflamme erhöhen würde, Wir wählten Kohlendioxyd und zwar deshalb, weil die Kohlensäure ein ziemlich schwer zersetzliches Gas ist und also durch Dissoziation Nebenreaktionen nur in geringem Masse auftreten konnten.

Die Flamme in solchem Gemisch war der der Chlorflamme ähnlich, nur war sie bedeutend grösser und heisser. Hie und da zeigte sie rosarote Tönungen, ein Zeichen, dass das Kohlendioxyd in Sauerstoff und Kohlenoxyd dissoziierte, welch letzteres der Flamme die Färbung gab. Beim Einführen des Stiftes in den oberen Teil ging auch die Reaktion in gewünschter Weise unter den üblichen Erscheinungen vor sich. Nach kurzer Zeit verschwand jedoch die Färbung der Flamme und deren Charakter und wir erhielten einen intensiv weiss leuchtenden Bogen mit kleiner, heller Flamme. Der Stift konnte bis ganz in die Nähe des Bogens gebracht werden und die Reaktion verlief nach unserm Wunsch. Es war nun die Frage, ob dieselbe noch verbessert werden konnte? Denn es war vorauszusehen, dass das durch Dissoziation von Kohlendioxyd erzeugte Kohlenoxyd mit Chlor, Phosgen bildet, wobei eine Menge reaktives Chlor verschluckt und der Prozess dadurch ungünstig beeinflusst wird.

Man konnte daran denken, das Kohlendioxyd durch Stickstoff zu ersetzen. Diese Versuche verliefen aber vollständig in negativer Linie, da die Flamme in ihrer Temparatur nicht erhöht, sondern vielleicht noch vermindert wurde.

Wir blieben deshalb bei dem Gemenge von Chlor und Kohlendioxyd, das sich am besten bewährt hatte.

Trotz all dieser Verbesserungen, und trotzdem wir annehmen mussten, dass sich jetzt gewisse Mengen von Titantetrachlorid bilden mussten, gelangten wir immer noch nicht zu analysierbaren Mengen. Dieser Umstand konnte demnach nur noch auf die Kondensationsvorrichtung zurückzuführen sein. Der innere Grund musste die hohe Dampftension des Chlorides sein. Wir bemerkten zum Beispiel, dass die Kapillare der Kondensationsvorrichtungen sich sehr schnell mit Chlorid füllte und ein kleiner Teil des Kugelbodens. Ein weiteres Steigen der Flüssigkeit, trotz $^3/_4$stündiger Fortdauer des Versuches und eines weiteren Verbrauches von mehr denn einem Gramm Titandioxyd, fand nicht mehr statt. Es wurden nun eine Reihe von Kondensationsvorrichtungen versucht, so unter anderem eine Kühlschlange in einem mit Aether gefüllten Zylinder, durch den Luft durchgesaugt wurde; die damit zu erreichende Temperatur betrug etwa — 8^0. Diese Vorrichtungen mit Kältemischungen hatten den Nachteil, dass trotz vorsichtigen Abdichtens doch Wasser oder Aether in den Kühlraum diffundierte und dort starke Verunreinigung der Produkte bewirkte.

All diese Versuche waren so ziemlich ergebnislos verlaufen und ermutigten in keiner Weise, die Untersuchungen des Titanoxyds fortzusetzen. Es wurde deshalb vorerst das Titan verlassen und an dem wesentlich leichter reduzierbaren Zinnoxyd Erfahrungen gesammelt. Auch hierbei musste die Apparatur mancherlei Veränderungen unterzogen werden. Die beim Zinn gewonnenen Resultate waren schliesslich sehr befriedigend, so dass man es unternehmen konnte, sich dem Studium des Titans wieder zuzuwenden und man erzielte auch in der Tat mit dem nun wesentlich vervollkommneten Apparat gute Resultate. Dieser Apparat ist auf Tafel 2 abgebildet, und mit ihm wurden nun sämtliche Untersuchungen der flüssigen Chloride unternommen.

Der wesentlichste Teil dieses Apparates ist die Kondensationsvorrichtung. Die Abbildung legt dieselben so klar dar, dass nur wenige Worte darüber zu verlieren sind. Der äussere Zylinder, sowie der innere undurchlässige, der in ihn hineinragt, ist aus Metall. Der äussere hat oben zwei Oeffnungen und ist ganz mit Filz überzogen, damit er möglichst seine Temparatur beibehält; er wird nahezu mit Toluol gefüllt, in das feste Kohlensäure geworfen wird. Die Temparatur beträgt darin etwa — 20°. Eine noch tiefere Temparatur wurde nicht erzeugt, um eine Verflüssigung des Chlorgases zu vermeiden, das sich bei — 33,6° kondensiert. In den inneren luftgefüllten Zylinder wurde mittels eines Korkstopfens das eigentliche Kondensationsgefäss befestigt. Es bestand im wesentlichen aus einem mit feinen Glasperlen gefüllten Zilinder, durch den das Gas streichen musste. Am unteren Ende befand sich ein Tropfensammler, der mit Hilfe eines Glasschliffes an den Kondensationszylinder befestigt werden konnte; hatten sich hierin genügende Mengen des flüssigen Chlorides angesammelt, so wurde die kleine Kugel weggenommen, verstöpselt und nach der Wägung der Inhalt zur Analyse verwendet Die Glasperlen hatten den Zweck, die Oberfläche zu vergrössern und zugleich als Filter für mitgerissene feine Kohlenstoffpartikelchen zu dienen. Ein in den Zylinder hineinragendes Thermometer gestattete, die dort herrschende Temparatur abzulesen.

Nachdem auf diese Weise alle Schwierigkeiten überwunden waren, kommen wir zur Beschreibung der jeweiligen Versuche mit den positiven Resultaten.

Titantetrachlorid.

Die Zusammensetzung unseres Stiftes war folgende:

4 Teile Titandioxyd,
0,7 Teile Kienruss und
0,4 Teile Zucker.

Die Stromstärke im Primärstromkreis betrug 10 Volt und 27 Amp. Dass bei allen Versuchen vor Beginn derselben auf vollste Luftverdrängung und vollste Trockenheit gesehen wurde, ist selbstverständlich.

Zuerst brannte die Flamme wie gewöhnlich und der Stift veränderte sich nicht. Als er aber in die Nähe des Hitzebereichs kam, stiess er weisse, wallende Nebel aus; dieselben leiteten die Elektrizität ausnehmend gut. Die Flamme verschwand und wir erhielten einen intensiv leuchtenden Bogen. Der Stift wurde nun so nahe als möglich an den Bogen gebracht, sodass derselbe an ihm herumzüngelte. Dabei beobachteten wir, wie sich metallisches Titan in Form von kleinen Tröpfchen bildete, an die der Bogen alsdann ansetzte; sie stiessen Nebel aus und verschwanden nach einiger Zeit. Nach Verlauf von ungefähr dreiviertel Stunden ist der Kolben derartig von dem sich aus den Nebeln ausscheidenden feinen gelben Beschlag (Oxydchloriden des Titans) belegt, dass der Versuch nicht länger fortgesetzt werden konnte.

Die Perlen in der Vorlage waren vollständig nass und etwas Titanchlorid befand sich bereits im Wägekügelchen; nach längerem Stehen sammelte sich in demselben mehr als $^1/_2$ Gramm.

Analyse

Das gewogene Titantetrachlorid im Wägekölbchen wurde in einer Porzellanschale unter Wasser geöffnet, wodurch augenblicklich Zersetzung in Titansäure und Salzsäure stattfand; letztere löste die Titansäure sogleich auf, sodass die Flüssigkeit klar blieb. Aus dieser salzsauren Lösung wurde das Titan mit Ammoniak als Titansäure gefällt, abfiltriert, geglüht und als Titandioxyd gewogen. In dem Filtrat wurde das Chlor nach bekannter Methode als Chlorsilber bestimmt.

Angewandte Substanz	0,5534 gr.
Gefundenes Titandioxyd	0,2306 gr.
Gefundenes Chlorsilber	1,6510 gr.

Demnach enthält unser Produkt

25,02 % Titan
73,77 % Chlor
zusammen 98,79 % Titanchlorid.

Zinntetrachlorid.

Beim Zinn wurde lediglich ein Gemenge von 6 Teilen Zinnoxyd und 1 Teil Kohlenstoff angewandt; der Zucker wurde ausgeschaltet, da man ein Glühen vermeiden wollte, um nicht schon etwa eine teilweise Reduktion im Gebläse zu erhalten. Die Stifte aber waren nicht so haltbar; nach folgendem Verfahren hergestellt hatten sie aber doch genügende Festigkeit: Das Gemenge wird sehr stark gepresst, erst bei gewöhnlicher Temparatur getrocknet und dann in Thermostaten bei äusserst langsamer Temparaturerhöhung bis zu 180°. Wird nicht so langsam getrocknet, so bekommen die Stifte Risse, wodurch sie unbrauchbar werden. Zugleich wurde auch eine neue Befestigung der Stifte, die sich sehr gut bewährte, eingeführt. Die Stifte wurden in Zukunft nicht mehr eingekittet, sondern mit Hülfe eines kleinen Schräubchens aus Graphit in dem Graphitstab befestigt.

Die Stromverhältnisse waren im Primärstromkreis 9 Volt und 38 Amp.

Die Erscheinungen waren dieselben wie beim Titan, nur ging die Reaktion bedeutend eleganter und ruhiger von statten und keine festen Abscheidungen am Kolben fanden statt. Nach ungefähr einer Stunde war der ganze Stift verbraucht und der Versuch war beendet. Ohne dass man absitzen liess, enthielt das Kölbchen bereits mehr denn 3 Gramm Chlorid.

Analyse.

Das Chlorid wurde wie im Falle des Titans im Wasser gelöst; die Zersetzung ging sehr rasch vor sich. Zinn wurde gefällt mit

Ammoniak und als Dioxyd zur Wägung gebracht, das Chlor im Filtrat mit Silbernitrat gefällt und im übrigen nach bekannter Methode verfahren.

Angewandte Substanz	0,6091	gr.
Gefundenes Zinnoxyd	0,3290	gr;
Gefundenes Chlorsilber	1,2506	gr.

Demnach enthielt unser Produkt

43,86	%	Zinn.
50,70	%	Chlor,
Zusammen 94,56	%	Zinntetrachlorid.

Siliciumtetrachlorid.

Zu diesen Versuchen wurde gefällte Kieselsäure angewandt, die voluminöser und deshalb reaktionsfähiger ist als die natürliche, mit der schlechte Resultate erzielt wurden. Die theoretisch notwendige Menge Kohlenstoff zur Reduktion des Siliciumoxyds ist der 5,5 Teil des letzten; es wurde mit Stiften gearbeitet von $^1/_4$, $^1/_2$ und gleichviel Kohlenstoffgehalt, wie das angewandte Siliciumoxyd.

Es wurden Versuche angestellt in Chlor und Kohlensäureatmosphäre, und wir kamen dabei auf eine wichtige Erscheinung. Der Stift, in die Flamme gebracht, wird glühend rot und stösst Nebel aus; mit der Zeit wird die schwarze Farbe des Stiftes heller und schliesslich weiss; die Flamme verschwindet und der Bogen erstrahlt in blendend weissem Licht; die Nebelbildung hört auf. Der untere Teil des Stiftes schmolz zu einem weissglühenden Tropfen zusammen, dessen Aussehen sich auf die Dauer in keiner Weise mehr veränderte. Diese Erscheinung trat bei jeglichen Mischungsverhältnissen mit Kohlenstoff auf. Hier war es am Platze, den Lichtbogen angreifen zu lassen, um damit eine bessere Reduktion zu erzielen.

Bemerkenswert ist also bei diesen Versuchen, dass es mit Hilfe des Hochspannungsbogens leicht gelingt, Siliciumdioxyd vollständig

zusammenzuschmelzen; man erhält dabei vollständig wasserhelle Quarztropfen mit all den charakteristischen Eigenschaften des geschmolzenes Quarzes. Es ist möglich, ja fast wahrscheinlich, dass man von dieser interessanten Darstellungsmethode von geschmolzenem Quarz wird technisch Gebrauch machen können.

Bei erneuertem Ansetzen des Bogens fand immer eine heftige, plötzliche Reaktion und ein Zersplittern des Stiftes statt. In der Chloratmosphäre allein ging die Reaktion etwas besser vor sich unter gleichzeitiger Abscheidung eines orangerotbraunen Beschlages, der nach einiger Zeit das Weiterarbeiten unmöglich machte.

Alle Versuche verliefen nur mit minimaler Ausbeute an Chlorid. Dies erklärt sich aus der grossen Dampftension des Siliciumtetrachlorids und aus der verhältnismässig sehr geringen gebildeten Menge desselben. Da unter den gegebenen Umständen weitere Versuche ziemlich aussichtslos waren, so begnügten wir uns mit der Feststellung, dass die aus dem Kondensationsgefäss entweichenden Gase beträchtliche Mengen von Siliciumchlorid mit sich führten.

Kohlenstofftetrachlorid.

Die Darstellung von Kohlenstofftetrachlorid oder anderer Chloride des Kohlenstoffs war von vorneherein wenig aussichtsreich. Wenn wir uns vergegenwärtigen, dass bei allen bisherigen Versuchen schon die Elektroden aus Graphit bestanden, dass auserdem den Oxyden immer Kohlenstoff beigemengt war, manchmal sogar in ganz bedeutendem Ueberschuss, so hätte man schon bei den früheren Versuchen Spuren von Chloriden des Kohlenstoffs vorfinden müssen. Da man nun aber weder das leichtest flüchtige Kohlenstofftetrachlorid noch irgend eines der zahlreichen anderen zum grossen Teil festen Chloride des Kohlenstoffs auffand, so konnte man sich nicht verwundern, wenn man bei Einwirkung der Hochspannungsflamme auf Kohlenstifte allein zu keinem greifbaren Resultat gelangen konnte.

Es war ganz gleichgültig, ob man Stifte aus Graphit oder amorphem Kohlenstoff in irgend welcher Form zur Anwendung brachte, niemals konnten Kohlenstoffchloride erhalten werden. Dies Resultat ist einigermassen befremdend im Hinblick auf die Versuche von A. Geitz[1]) mit Chloroform, welcher dabei Perchlorethan erhielt. Es scheint sonach, dass der Tetrachlorkohlenstoff viel zu leicht dissoziiert, als dass er sich selbt nur in den äusseren Bezirken der Hochspannungsflamme erhalten könnte; um so viel weniger ist an eine Vereinigung des Chlors unmittelbar mit dem ausserordentlich stark erhitzten Kohlenstift zu denken.

B. Darstellung fester Chloride in der Hochspannungsflamme.

Wir haben bei den Versuchen zur Herstellung flüssiger Chloride gesehen, dass sich im Reaktionsgefäss geringe Mengen derselben an den Gefässwandungen angesetzt hatten. Die hohe Temperatur der abziehenden Gase, sowie die hohe Dampftension der Chloride liessen erst eine Kondensation der Dämpfe ausserhalb des Versuchskolbens zu und man musste dazu sogar stark wirkende Kühlvorrichtungen anbringen. Diese Umstände liessen auch erwarten, dass auch schwerer flüchtige Chloride, nämlich die festen Chloride von Schwermetallen, wenigstens zum Teil in Dampfform sich entfernen lassen würden. Es war deshalb an der bestehenden Apparatur nur die Kühlvorrichtung zu entfernen und ein einfaches Auffanggefäss anzuordnen; siehe Tafel 3, Figur 3. In dasselbe sollten die schwer flüchtigen Chloride teils hineinsublimieren, teils hineingerissen werden und sollten darin auch gleich zur Wägung gebracht werden.

[1]) Dissertation, München, Technische Hochschule.

Von den untersuchten Metalloxyden sind jene des Wolframs und des Molybdäns sehr leicht zu reduzieren. Schwieriger ist das schon beim Uran, und im Falle des Chroms, Zirkons, Cers und Thoriums begegnet die Reduktion unter den sonstig üblichen Bedingungen bei mässigen Hitzegraden sogar sehr bedeutenden Schwierigkeiten.

Wolfram.

Verwandt wurde zu den Versuchen mit Wolfram das beständige Wolframtrioxyd. 7 Gramm desselben brauchen zu ihrer Reduktion zu Metall 0,556 gr. Kohlenstoff. Um des nötigen Ueberschusses sicher zu sein, wurde 1 gr. genommen. Das Stiftmaterial wurde folgendermassen gemischt:

7 Teile Wolframtrioxyd.
0,9 Teile Zucker und
0,7 Teile Kienruss.

0,9 Teile Zucker wurden abgewogen, da dieselben nach Verkohlung ungefähr nur den dritten Teil, also 0,3 Teile Kohlenstoff liefern.

1. Versuch. Derselbe wurde ausgeführt in einer Atmosphäre von einem Gemisch von Chlor und Kohlendioxyd bei einer Stromstärke von

10 Volt und 37 Amp.

Beim Einbringen des Stiftes in die Flamme des Bogens begann eine intensive Entwicklung des Chlorids, und ein Regen von voluminösen gelben Flocken bedeckte bald alle Teile des Kolbens in dicker Schicht Die Flamme veränderte sich hierbei nicht, ebensowenig wie der Bogen, den man nicht angreifen liess. Die Vorlage enthielt reichlich von dieser flockigen Substanz, genügend für die Ausführung einer Analyse.

Das Produkt rauchte an feuchter Luft nur ganz schwach, war in Wasser unlöslich und wir vermuteten in ihm das Wolframdioxyddichlorid WO_2Cl_2, das an feuchter Luft unzersetzlich ist. Die Analyse sollte uns näheren Aufschluss geben.

Analyse.

Die Methode von Roscoe[1]) schien uns hierfür die geeignetste: Die in einem Verbrennungsschiffchen gewogene Substanz wurde mit Wasser benetzt und in einem Verbrennungsofen bei sehr langsam steigender Temparatur in feuchtem Wasserstoffstrom bis zur Glühhitze erwärmt. Hierbei zersetzt sich das Chlorid vollständig zu braunem Wolframdioxyd und Salzsäure. Letztere wurde in einer Vorlage mit $^1/_{10}$ n. Kalilauge aufgefangen und titriert. Nach vollständiger Zersetzung reduzierte Roscoe das Wolframdioxyd in trockenem Wasserstoffstrom zu metallischem Wolfram. Bei Ausführung dieses Prozesses wurde eine störende Erscheinung beobachtet: Wir erhielten nämlich aus unserem Produkt ein metallisches Wolfram von pyrophorischer Eigenschaft.

Wir untersuchten diesen Fall näher und fanden, dass das durch Reduktion von Wolframtrioxyd erhaltene Produkt diese unangenehmen Eigenschaften nicht hat, pyrophorisch zu sein. Roscoe macht keinerlei Angaben gelegentlich der Besprechung der von ihm angewandten Untersuchungsmethode der Wolframchloride und auch sonst findet sich in der Literatur nirgends eine diesbezügliche Bemerkung.

Die pyrophore Eigenschaft des Wolframs, welche durch Reduktion des Chlorids mit Wasserstoff erhalten wird, ist offenbar auf die ausserordentlich feine Verteilung des Metalls zurückzuführen, welche wieder bedingt ist durch die äusserst voluminöse Beschaffenheit des Chlorids; dieses stellt ein sehr lockeres, wolliges Sublimat dar. Durch sehr langes, äusserst starkes Erhitzen sintert das redu-

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 162, Seite 352.

zierte Metall zusammen und verliert damit mehr und mehr und schliesslich ganz seine leichte Entzündlichkeit an der Luft.

Da die Ueberführung des pyrophoren Metalls in die haltbare Form nicht genau zu kontrollieren ist, so kann zum Zweck der Analyse des hier gebildeten Wolframchlorids diese Reduktion zu Metall nicht gut ausgeführt werden. Nach vollständiger Zersetzung des Chlorids oxydierten wir deshalb im trockenen Luftstrom und erhielten wieder Wolframtrioxyd, das zur Wägung gebracht wurde. Die Analyse ergab folgende Resultate.

Angewandte Substanz	0,1484 gr.
Gefundenes Wolframtrioxyd	0,1248 gr.
Gefundenes Chlor	0,0204 gr.

Demnach setzte sich unser Produkt zusammen aus:

66,7 % Wolfram,
13,8 % Chlor und
19,5 % Sauerstoff.

Die Eigenschaften des Produktes und insbesondere die Analyse desselben lassen den Schluss zu, dass wir es mit einem Gemisch von verschiedenen Oxychloriden zu tun haben; die Analysenresultate lassen nicht die Berechnung einer einfachen Formel zu. Wir vermuteten nun, dass die Beimengung von Kohlendioxyd die Darstellung der festen Chloride in der Hinsicht ungünstig beeinflusst, dass wir stets nur die niedersten Oxychloride erhalten werden und zwar aus dem Grunde, weil die Kohlensäure im Hochspannungsbogen teilweise in Kohlenoxyd und Sauerstoff dissoziiert; das reduzierte Wolfram hat eine grössere Affinität zum Sauerstoff wie zum Chlor. Es kann aus diesem Grund also leicht eine Oxydation des schon gebildeten Metalls auftreten und es werden sich dabei leicht die niedrigen Oxydationsstufen bilden; diese können nun für sich mit Chlor reagieren. Deshalb wurden Versuche angestellt, in denen Kohlendioxyd nicht verwendet und mit Chlor allein gearbeitet wurde. Die Resultate entsprachen den Erwartungen und während wir bei den

Versuchen mit Chlor und Kohlendioxyd vorwiegend das niedere gelbe Wolframdioxydichlorid erhielten, so entstand bei jenen mit Chlor allein, hauptsächlich das rote Wolframoxychlorid $WOCl_4$.

Die hierbei auftretenden Erscheinungen waren folgende:

2. Versuch. Die Versuchsanordnung war dieselbe wie bei den früheren. Die Stromverhältnisse und die Zusammensetzung des Stiftes war ebenfalls gleich geblieben. Erst, nachdem man den Bogen an den Stift hatte angreifen lassen, ging die Reaktion vor sich und zwar in der Weise, dass sich zuerst das niedere gelbe Oxychlorid bildete, um nach kurzer Zeit durch das rote, höhere ersetzt zu werden.

Diese letzte Beobachtung wurde immer gemacht, auch bei anderen Elementen, bei denen dies äusserlich sichtbar war. Es sei deshalb schon hier betont, dass unsere Analysen, weil wir es stets mit Gemischen von Chloriden und Oxychloriden zu tun hatten, nie einer Formel folgten.

Das erhaltene Gemisch von vorwiegend roten und geringen gelben Mengen Oxychlorid stiess, an feuchte Luft gebracht, starke Nebel aus und hatte sich in kurzer Zeit zu gelbem Wolframtrioxyd zersetzt; dieser Umstand wies auf die Anwesenheit von Wolframoxychlorid hin.

Dieser Versuch hatte also gezeigt, dass bei Verwendung von Chlor allein ohne Zumischung von Kohlensäure höhere Chlorierungsprodukte erhalten werden. Deshalb wurde fernerhin dieser Vorteil wahrgenommen und, wenn nicht ausdrücklich bemerkt, stets mit Chlor allein gearbeitet.

Molybdän.

Molybdänsäure war für unsere Versuche unbrauchbar, da dieselbe schon bei sehr niederer Temperatur wegsublimiert wäre, ohne in Reaktion treten zu können. Wir stellten uns deshalb eine

niedere Sauerstoffverbindung des Molybdäns dar, die dieser Eigenschaft nicht unterworfen ist und zwar das Molybdändioxyd. Wir hielten uns an das Verfahren von Muthmann, Weiss und Mai[1]): In einem Verbrennungsofen wurde in einer schwer schmelzbaren Glasröhre reine Molybdänsäure in einem Leuchtgasstrom langsam bis zu einer Temperatur von zirka 500° erhitzt. Nach ungefähr einer Viertelstunde war die Molybdänsäure zu schönem blaugrauen Molybdändioxyd reduziert; der Prozess kann sehr schön beobachtet werden.

7 Gramm dieses Molybdändioxyds brauchen theoretisch 0,875 gr. Kohlenstoff zur Reduktion zu metallischem Molybdän. Zur Herstellung der Stifte wurde ein Ueberschuss verwandt und zwar 1,3 gr. in folgender Zusammensetzung:

7 Gramm Molybdändioxyd,
1 Gramm Zucker,
1 Gramm Kienruss.

Im Primärstromkreis betrug die Spannung 11 Volt und die Stromstärke 81 Amp.

Beim Einbringen des Stiftes in die Chloratmosphäre veränderte sich derselbe nicht. In den Flammenbereich gebracht, stiess der Stift Nebel aus und gelbe Flocken von niederen Oxychloriden sanken nieder. Nach kurzer Zeit — der Stift befand sich von nun an ganz in der Nähe der Elektroden und der Flammenbogen fasste an — ging die Reaktion ruhig und gleichmässig unter Abscheidung von roten Krystallen aus stetig gebildeten Nebeln vor sich. Die Kryställchen wuchsen mit der Zeit an Menge und nahmen eine dunkelbraune Farbe an. In die Vorlage sublimierte so gut wie nichts über. Wir versuchten nun während des Versuches durch Erhitzen des Versuchskolbens mittelst eines Bunsenbrenners die Krystalle, die so an Dichte zugenommen hatten, dass sie bald eine

[1]) Annalen, Band 355, Seite 100—115.

Weiterführung des Versuchs unmöglich gemacht hätten, in die Vorlage überzutreiben. Bei einem bestimmten Wärmepunkt wurden die Krystalle durchsichtig und intensiv rot und verschwanden. Der grösste Teil setzte sich am Boden fest, augenscheinlich wegen der Schwere der Dämpfe und nur mit Mühe gelang es, die nötige Menge für eine Analyse in die Vorlage zu bringen. Mit den Krystallen des Versuchskolbens wurden Reaktionen angestellt, um die Identität des erhaltenen Produktes festzustellen.

Die Krystalle, an feuchte Luft gebracht, stiessen Nebel aus und nahmen eine grüne bis intensiv blaue Färbung an unter starker Wasserabsorption. Die Krystalle lösten sich in Wasser und Alkohol unter intensiver Blaufärbung und in Aether und Salzsäure farblos auf. Das Produkt schien am meisten dem Molybdändioxydichlorid MoO_2Cl_2 zu ähneln. Dem widerspricht jedoch das Ergebnis der Analyse. Offenbar handelt es sich um ein Gemenge von reinem Chlorid und Oxychlorid.

Analyse.

Zum Zweck der Analyse wurde die gewogene Substanz in Wasser gelöst und in 2 gleiche Teile geteilt, In dem einen Teil wurde das Chlor durch Fällung als Chlorsilber bestimmt und im zweiten Teile wurde das Molybdän als Schwefelmolybdän MoS_3 gefällt. Die letzte Lösung wurde mit einem grossen Ueberschuss von Schwefelammonium versetzt, wobei sie sich gelb färbte; hierauf wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis sie eine carmoisinrote Farbe annahm. Diese Lösung wurde mit Schwefelsäure zersetzt und so lange gekocht, bis der überschüssige Schwefelwasserstoff vertrieben war. Der Niederschlag war schwarz, die darüberstehende Flüssigkeit farblos Der Niederschlag wurde mit heissem, anfangs angesäuertem Wasser ausgewaschen und das mit Schwefel gemengte Sulfid auf einem bei 100—105° getrockneten und gewogenen Filter gewogen. Ein aliquoter Teil des Niederschlags wurde durch vorsichtiges Glühen

im Wasserstoffstrom (im Rose'schen Tiegel) in Molybdändisulfid MoS_2 übergeführt. Das Glühen darf nicht zu stark und nicht zu lang geschehen, weil sonst das Schwefelmolybdän zum Teil zu Metall reduziert wird Um letzteres zu vermeiden, wurde auch kein absolut trockener Wasserstoffstrom verwandt.

Hiernach ergaben die Resultate der Analyse:

Angewandte Substanz	0,4546 gr.,
Gefundenes Molybdändisulfid	0,1517 gr.,
Gefundenes Chlorsilber	0,3909 gr.

Demnach enthielt unser Produkt:

31,32 % Molybdän und
42,52 % Chlor und der Rest von
26,16 % ergibt sich hernach als Sauerstoff.

Uran.

Zur Herstellung von Uranoxyd-Kohlenstiften wurden 20 Teile Uranoxyduloxyd und statt der berechneten 0,96 Teile Kohlenstoff, ein Ueberschuss von 1,4 Teilen und zwar

20 Teile Uranoxyduloxyd,
1,2 Teile Zucker und
1 Teil Kienruss

verwandt.

Das Uranoxyduloxyd wurde dargestellt durch Glühen von Uranylnitrat.

Die Spannung betrug 10 Volt, die Stromstärke 36 Amp. im Primärstromkreis.

Sobald der Stift in die Flamme des Bogens kam, stiess er weisse Nebel aus; Die Heftigkeit der Reaktion vergrösserte sich noch beim Angreifen des Bogens an den Uranstift. Im selben Moment trat ein grelles, blendend weisses Licht auf. Braune Flocken schieden sich in so reichlichem Masse ab, dass schon nach ungefähr 10 Minuten der Versuch beendet werden konnte.

Die braunen Flocken bildeten eine homogene Masse; sie rauchten stark an der Luft und waren sehr hygroskopisch. Sie lösten sich in Wasser unter zischendem Geräusch zu einer farblosen Flüssigkeit.

Analyse.

Zum Zweck der Analyse wurde die, die gewogene Substanz enthaltende wässerige Lösung in zwei Teile geteilt und in dem einen das Chlor als Chlorsilber bestimmt; in dem zweiten Teil wurde der Urangehalt wie folgt bestimmt: Die Lösung wurde unter Zusatz von Salpetersäure abgedampft, mit letzterer zweimal aufgenommen und wieder abgedampft, um das Uran völlig zu oxydieren. Aus der Oxydlösung (das Oxydul ist alles in Oxyd übergeführt) wurde das Uran mit überschüssigem Ammoniak in der Siedehitze ausgefällt; der heiss abfiltrierte Niederschlag wurde mit Chlorammonium enthaltendem Wasser ausgewaschen und in offenem Tiegel geglüht und das Oxyduloxyd gewogen. Behufs Kontrolle wurde das Oxyduloxyd durch starkes Glühen im Wasserstoffstrom zu Oxydul reduziert. Das Oxydul muss sehr stark geglüht werden, sonst nimmt es aus der Luft Sauerstoff auf; es ist auch empfehlenswert, in der Abkühlungsperiode den Wasserstoff recht rasch zuströmmen zu lassen, um alle Luft sicher abhalten zu können.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

Angewandte Substanz	0,3114 gr.,
Gefundenes Uranoxyduloxyd	0,2228 gr.,
Gefundenes Chlorsilber	0,3948 gr.

Das gebildete Chlorid enthielt demnach:

60,70 % Uran,
31,36 % Chlor und
7,94 % Sauerstoff.

Die daraus berechnete Formel wäre ungefähr UO_2Cl_3; da ein siebenwertiges Uran nicht existiert, so kommen wir auch hier trotz

des schön aussehenden homogenen Produktes zu dem Resultat, dass wir es mit einem Gemenge verschiedener Oxychloride zu tun haben.

Chrom.

Das Chromoxyd wurde dargestellt durch Glühen von Ammoniumdichromat. Das gebildete Chromoxyd wurde etliche Male ausgekocht zur Entfernung des unzersetzten Ammoniumdichromats und hierauf getrocknet.

Chromoxyd braucht theoretisch auf 5 Teile 0,53 Teile Kohlenstoff; wir verwandten 0,8 Teile in folgender Verteilung:

0,9 Teile Zucker,
0,5 Teile Kienruss auf
5 Teile Chromoxyd.

Der Strom, mit dem gearbeitet wurde, hatte im Primärstromkreis eine Stärke von 10 Volt und 39 Amp.

Als der Stift in die Chlorflamme gebracht wurde, geriet er ins Glühen, ohne dass eine bemerkbare Reduktion eingetreten wäre. Beim Angreifen des Bogens trat jedoch schnelle und starke Reaktion ein unter starker Abscheidung von rotbraunen Krystallen. Als Begleiterscheinung bei der Reaktion tritt ein helles, grünes Licht auf. Schon nach ungefähr 5 Minuten war der Stift verbraucht. Der Rest desselben zeigte sich beim Herausnehmen völlig bedeckt mit den typischen, pfirsichblühroten Krystallen des Chromchlorids. Während diese Krystalle beständig waren, so zersetzte sich der an den Kolbenwänden und der Vorlage haftende rotbraune Beschlag an der Luft unter starker Rauchentwicklung. Um die Ausbeute an Chromchlorid zu erhöhen, verlangsamte man beim nächsten Versuch die Reaktion.

Dies wurde erreicht, indem man dem Chlorgas eine grössere Menge Kohlendioxyd beimengte und den Flammenbogen wieder auf den Stift einwirken liess. Das auf solche Weise erhaltene Produkt

war indessen von genau derselben Beschaffenheit wie beim vorigen Versuch. Auch hier fanden sich die Chromchloridkristalle lediglich am Stifte vor. Die rotbraunen Krystalle waren im Wasser löslich und färbten dasselbe gelbgrün. Mit der Lösung wurden Reaktionen angestellt. Dieselbe war völlig eisenfrei und enthielt Chromsäure. Um letzteres einwandfrei nachzuweisen, wurde mit der früheren Apparatur im Chlorstrom ein weiterer Versuch angestellt. Das erhaltene Produkt wurde sorgfältigst von freiem Chlor befreit, indem letzteres durch trockenes Kohlendioxyd vollständig verdrängt wurde. In der wässerigen Lösung konnte dann die Chromsäure mittelst Bleiacetat nachgewiesen werden. Wir kamen also zu dem Schluss, dass bei unsern Versuchen wohl Chromchlorid entstand, dem aber Chromylchlorid beigemengt war.

Zirkon.

Statt der zur Reduktion von 7 Teilen theoretisch benötigten Menge von 0,68 Teilen Kohlenstoff wurde 1 Teil genommen:

7 Teile Zirkonoxyd,
0,9 Teile Zucker und
0,7 Teile Kienruss.

Der Stift wurde in der Chloratmosphäre ganz in den Flammenbogen gebracht. Bei greller Lichterscheinung verläuft die Reaktion ruhig unter Bildung eines förmlichen Regens von einem feinen weissen Pulver, das aus weissen Nebeln herabfällt. Nach einer Viertelstunde war der Stift verbraucht und der Strom von 10 Volt und 40 Amp. wurde unterbrochen.

Das Produkt war wasser- und salpetersäureunlöslich, in Alkohol jedoch löslich.

Die Literatur gibt nirgends Aufschluss über die Behandlung eines wasserunlöslichen Chlorids zum Zwecke der quantitativen Analysen. Zirkonoxychlorid ist wasserlöslich, Zirkonchlorid setzt sich mit Wasser in Oxychlorid um und ist folglich auch löslich. Wir hatten es also mit keinem von beiden zu tun.

Analyse.

Die Analyse wurde in folgender Weise ausgeführt: Das Kölbchen wurde in einer Lösung von fünffacher Menge Kali-Natronkarbonat geöffnet. Diese Menge erhitzte man langsam zum Kochen. Man konnte deutlich beobachten, wie das Chlorid sich zersetzte, denn die frei werdende Salzsäure machte Kohlendioxyd frei, das in Form von Bläschen aufstieg. Die Flüssigkeit wurde klar und die zersetzte Substanz, das heisst das gebildete Zirkonkarbonat setzte sich zu voluminös flockigen Ballen zusammen. Das ganze wurde noch längere Zeit auf nahezu 100° Grad erhitzt. Es wurde absitzen lassen und filtriert, der Niedersehlag erst mit kaltem, dann mit heissem Wasser völlig ausgewaschen, geglüht und gewogen. Das Filtrat wurde mit Salpetersäure angesäuert und das Chlor als Silberchlorid gefällt und zur Wägung gebracht.

Es wurden folgende Werte erhalten:

Angewandte Substanz	0,1266 gr.,
Gefundenes Chlorsilber	0,2016 gr.,
Gefundenes Zirkonoxyd	0,0645 gr.

Das Produkt enthielt demnach:

37,65 % Zirkon,
39,38 % Chlor und
22,97 % Sauerstoff.

Thorium.

10 Teile Thoroxyd, 0,5 Teile Kienruss und 0,6 Teile Zucker (theoretisch notwendiger Kohlenstoff 0,45 Teile) wurden gemengt, um daraus Stifte herzustellen; dieselben zeigten indessen keinerlei Festigkeit. Deshalb musste auf die Beimengung des Kienrusses verzichtet und mit 3 Teilen Zucker allein gearbeitet werden.

Bei diesen Versuchen wurde eine Stromstärke von 11 Volt und 39 Amp. gebraucht.

In die Flamme gebracht stiess der Stift weisse Nebel aus, die den Kolben fein bezogen; beim Angreifen des Bogens entstand ein grelles weisses Licht uud die Abscheidung des Beschlages nahm zu. Schon nach etwa 10 Minuten konnte der Versuch beendet werden.

Das weisse Produkt stiess beim Zusammentreffen mit der Luft einige Augenblicke weisse Dämpfe aus; es war im Wasser unlöslich.

Analyse.

Die Analyse wurde in der gleichen Weise ausgeführt wie im Falle des Zirkons; man bemerkte hierbei, dass augenscheinlich schon in der Kälte eine völlige Zersetzung des Chlorids durch die Kali-Natronkarbonatlösung stattfand. Die Analyse führte zu folgendem Ergebnis:

Angewandte Substanz	0,1775 gr.,
Gefundenes Thoroxyd	0,0910 gr.,
Gefundenes Chlorsilber	0,2694 gr.

Die prozentische Zusammensetzung war demnach folgende:

37.53 % Thor,
45,07 % Chlor und
17,40 % Sauerstoff.

Cer.

Das Cerdioxyd wurde aus Ceriammoniumnitrat hergestellt. Die salpetersaure Lösung des letzteren wurde heiss mit einem grossen Ueberschuss von heisser Oxalsäure versetzt. Das weisse Ceroxalat wurde abgenutscht, mit heissem Wasser ausgewaschen und feucht in eine Platinschale gebracht und geglüht, wobei hellgelbes Cerdioxyd entstand.

Zur Herstellung der Stifte wurden 20 Teile Ceroxyd und statt 1,39 Teile theoretisch benötigter Menge Kohlenstoffs davon 2 Teile verwendet, nämlich:

20 Teile Cerdioxyd,
2,1 Teile Zucker,
1,3 Teile Kienruss.

Bei Einführung des Stiftes in die Flamme geriet dieser ins Glühen, ohne in Reaktion zu treten; erst als der Bogen anfasste, geschah dies unter Erzeugung einer weissleuchtenden Lichterscheinung und weisser Nebel. Aus den Nebeln sonderte sich erst ganz allmählich ein dichter werdender feiner Beschlag ab. Nur geringe Anteile desselben sublimierten über; deshalb mussten die Versuche mit einem zweiten Stifte weitergeführt werden, um zur Analyse genügende Substanzen zu erhalten. Trotzdem war der Versuch, bei dem mit einer Stromstärke von 11 Volt und 34 Amp. gearbeitet wurde, bereits nach 20 Minuten beendet.

Das erhaltene, äusserst feine, weisse Pulver rauchte an der Luft und zeigte starke hygroskopische Eigenschaft.

Analyse.

In der einen Hälfte der wässerigen Lösung wurde das Chlor als Chlorsilber bestimmt; in der zweiten wurde das Cer mit Ammoniak gefällt, geglüht und als Cerdioxyd gewogen.

Angewandte Substanz	0,1415 gr.,
Gefundenes Chlorsilber	0,1758 gr.,
Gefundenes Cerdioxyd	0,0728 gr.

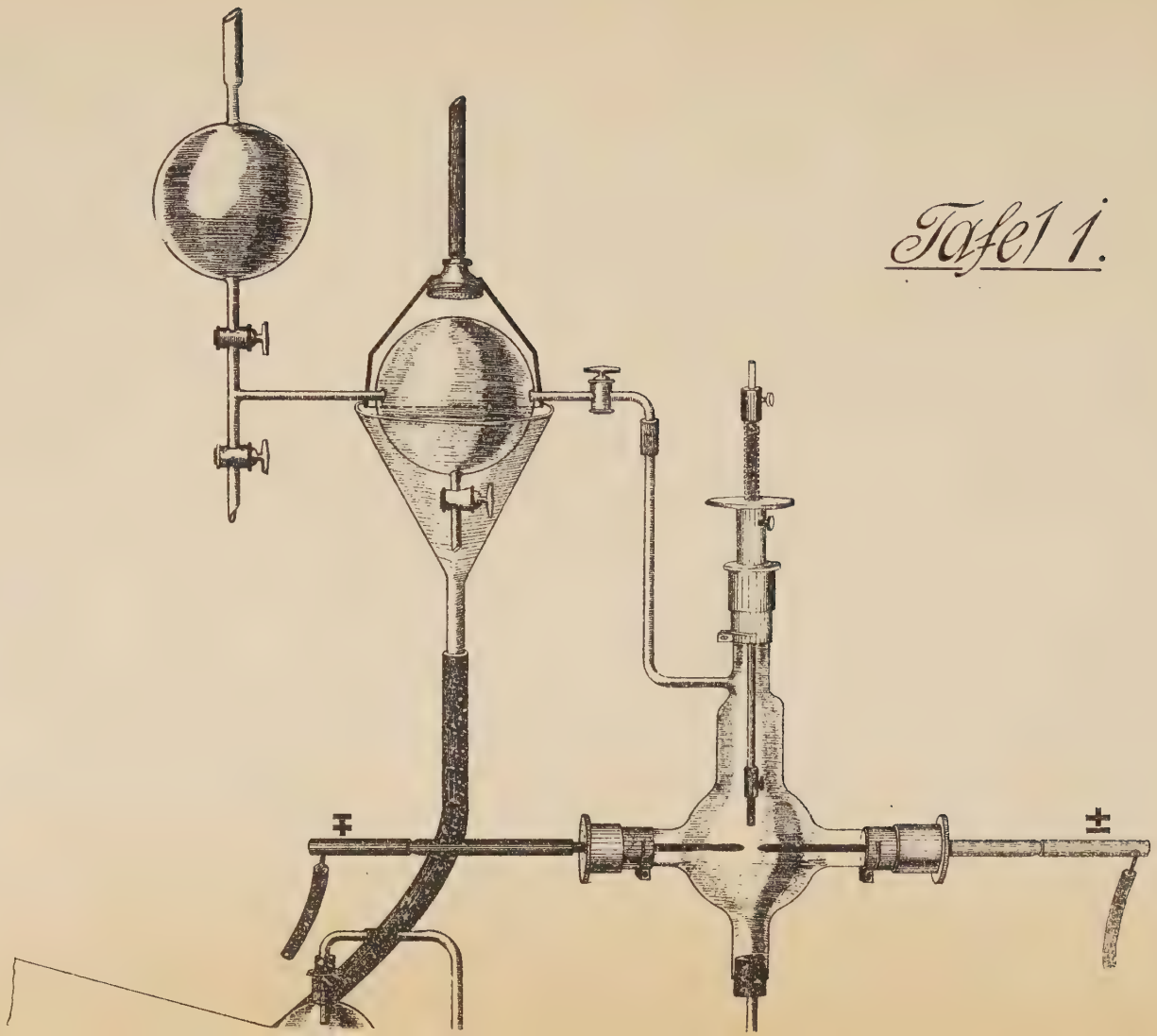
Die Substanz enthielt demnach

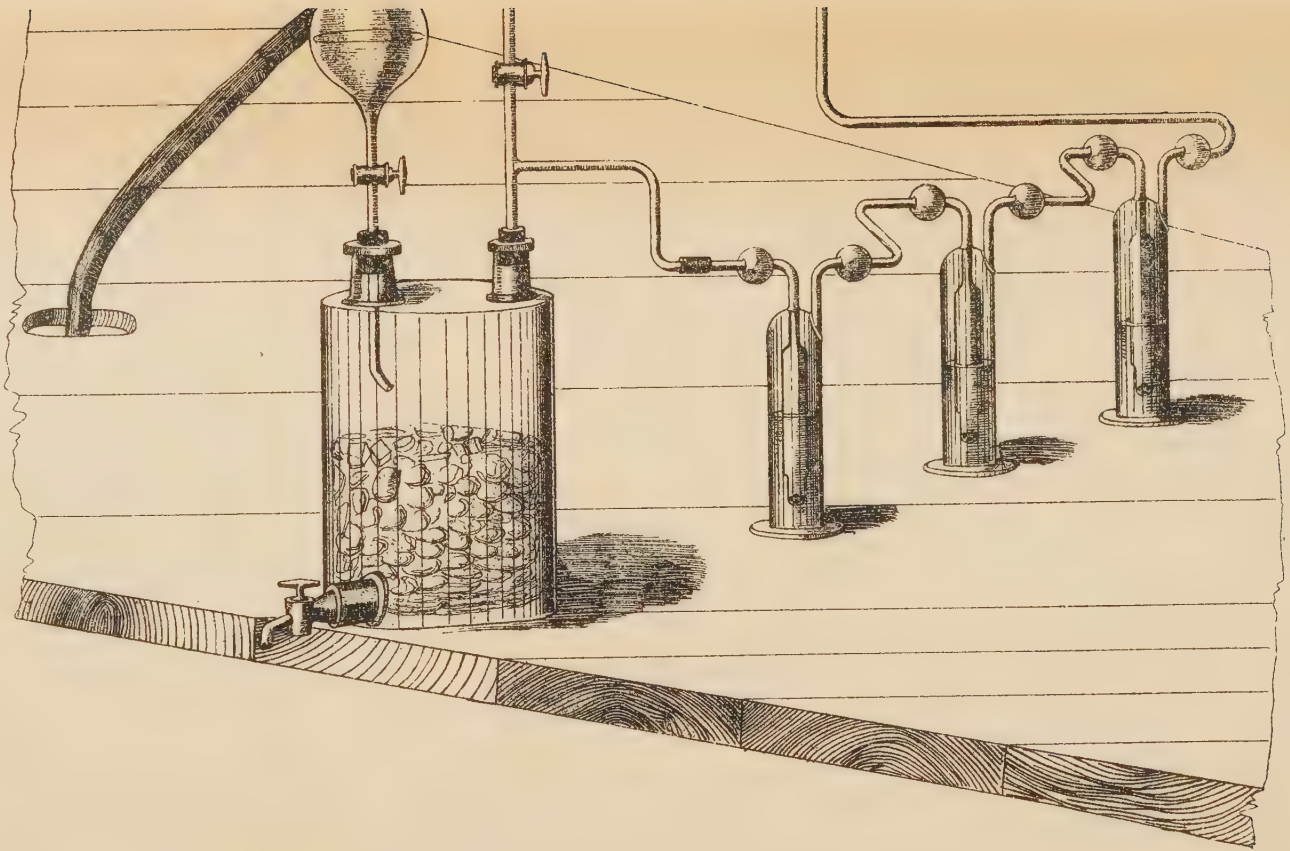
44,62 % Cer,
32,92 % Chlor und
22,46 % Sauerstoff.

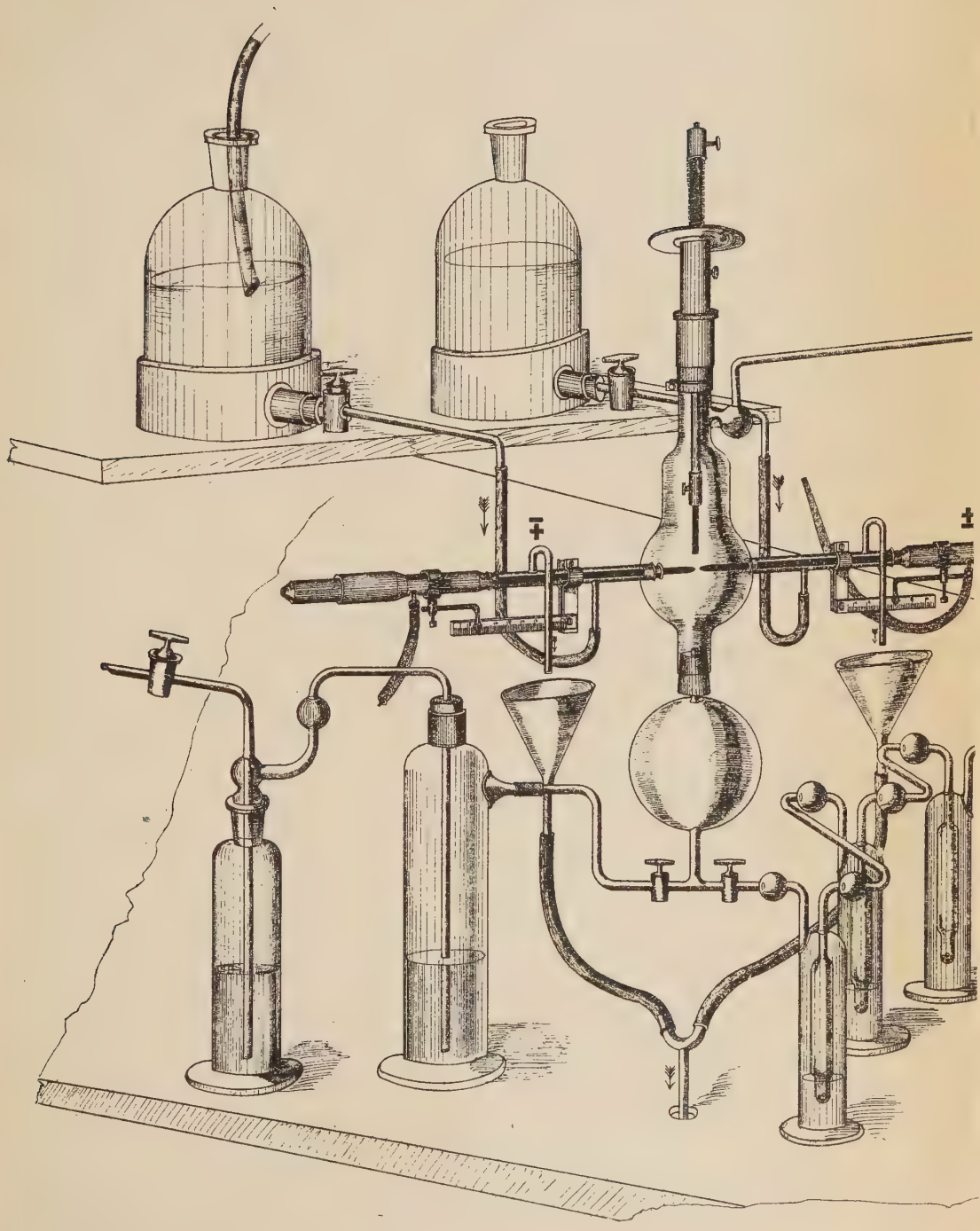
Das Chlorid des Cers, bezw. sein Oxychlorid ist das schwerstflüchtige aller Chlorverbindungen der seltenen Erden. Es ist deshalb selbstverständlich, dass die Chloride der übrigen Edelerden leichter herzustellen wären. Dieser Versuch wurde nicht mehr ausgeführt.

Ueberblicken wir nun die Ergebnisse, welche bei der Herstellung von festen Chloriden aus Oxyden und Kohlenstoff in der Hochspannungsflamme gewonnen wurden, so ergibt sich, dass alle untersuchten Metalloxyde glatt reduziert werden, dass die frei werdenden Metalle sich mit Chlor verbinden unter Erzeugung flüchtiger Verbindungen, dass aber diese Produkte immer noch Sauerstoff enthielten und sonach gewöhnlich Gemische von verschiedenen Chloriden und Oxychloriden erhalten wurden. Nur in einem einzigen Fall, nämlich beim Chrom konnte das reine Chlorid isoliert werden. Mehrfach gelang es, nachzuweisen, dass die Umsetzungen in der Weise erfolgen, dass zunächst Oxychloride mit höherem Sauerstoffgehalt entstehen, und dass nach einiger Zeit chlorreichere Produkte entstehen. Es ist möglich, dass bei sehr lang ausgedehnten Versuchen oder bei Versuchen in grösserem Masstab schliesslich reine, sauerstoffreie Chloride erhalten werden.

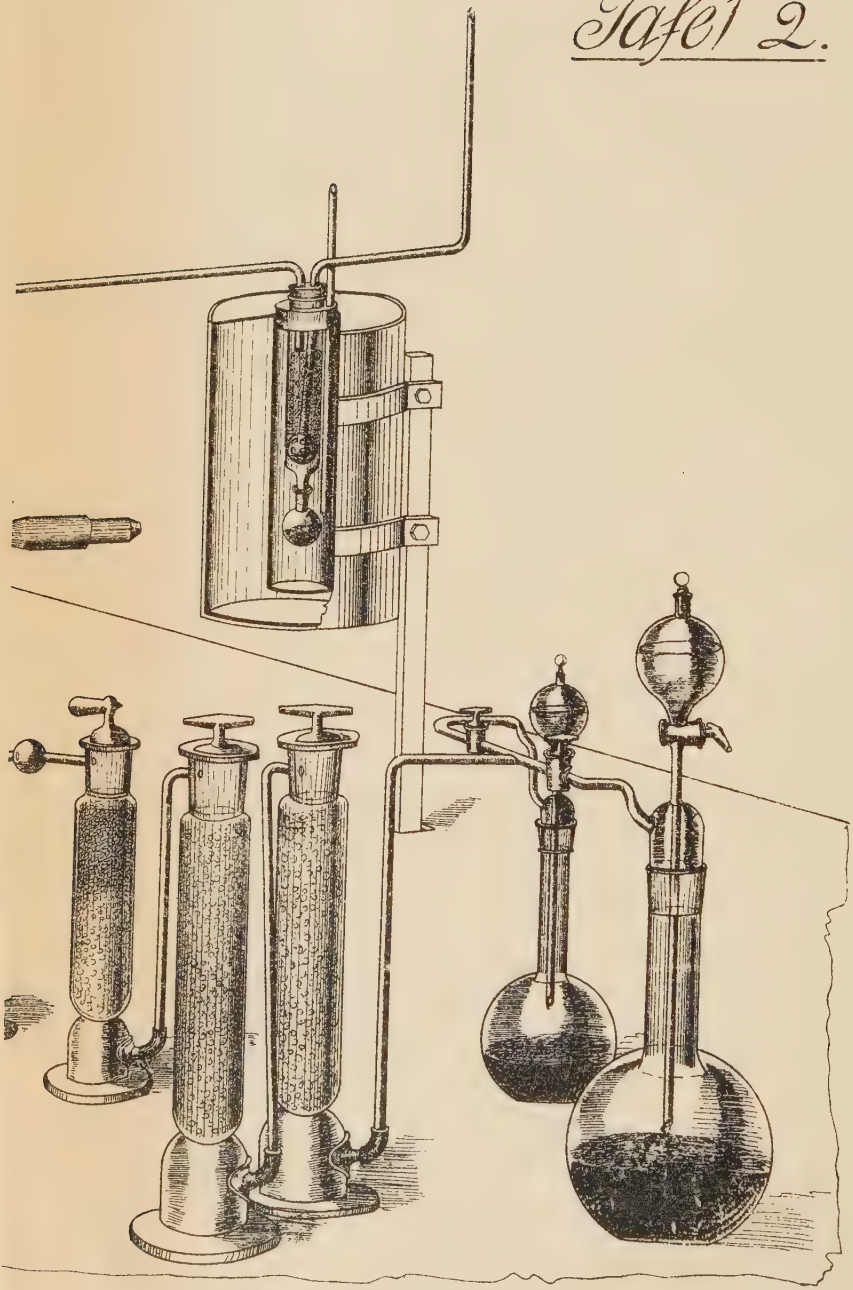
Tafel 1.







Tafel 2.



Tafel 3.

Elektrode-System 1.

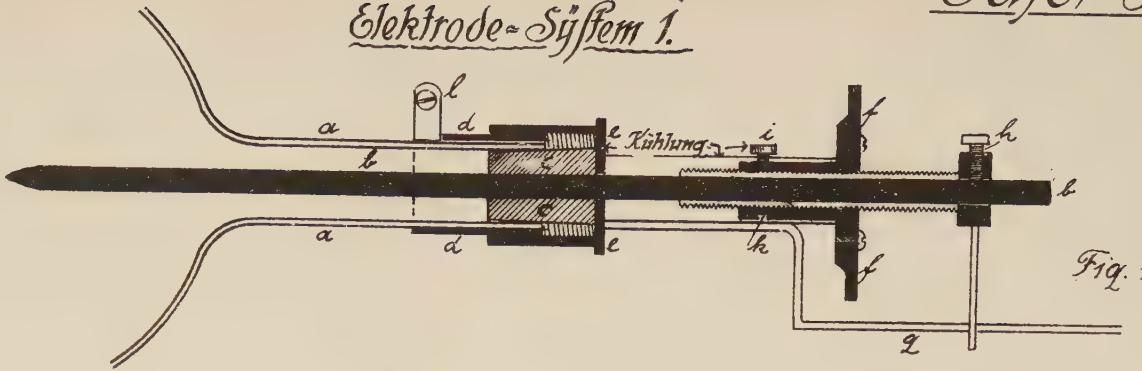


Fig. 1.

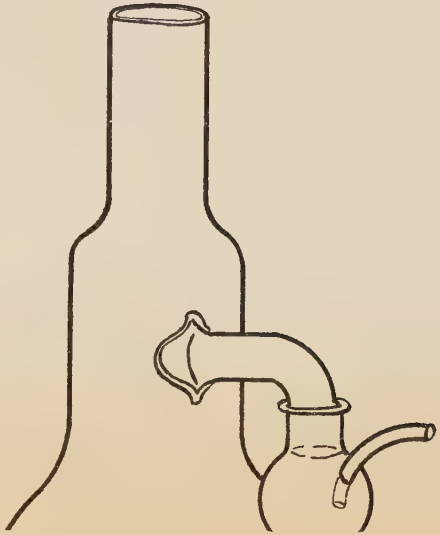
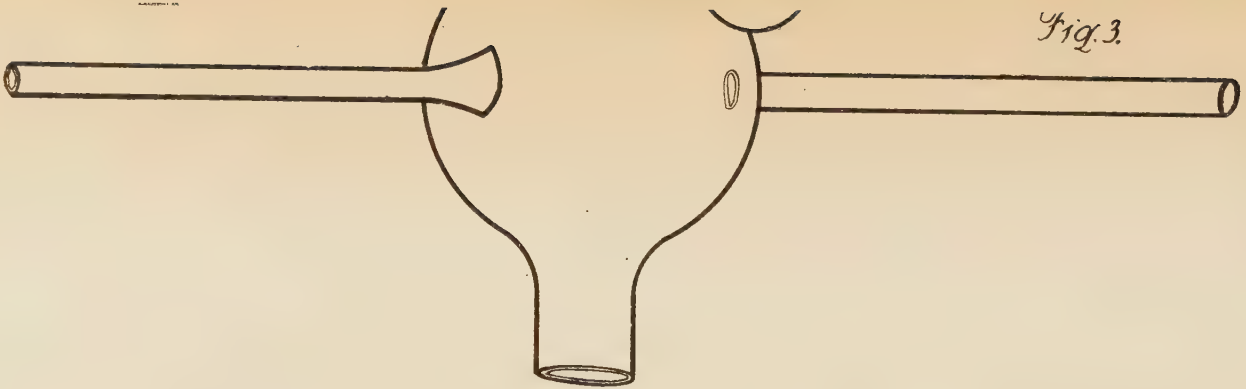


Fig. 3.



Elektrode-System 2.

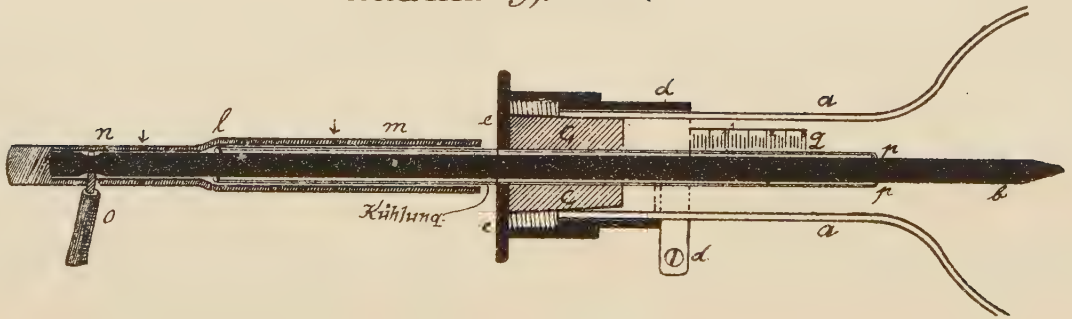



Fig. 2.